



Badische

Anilin- & Soda-Fabrik

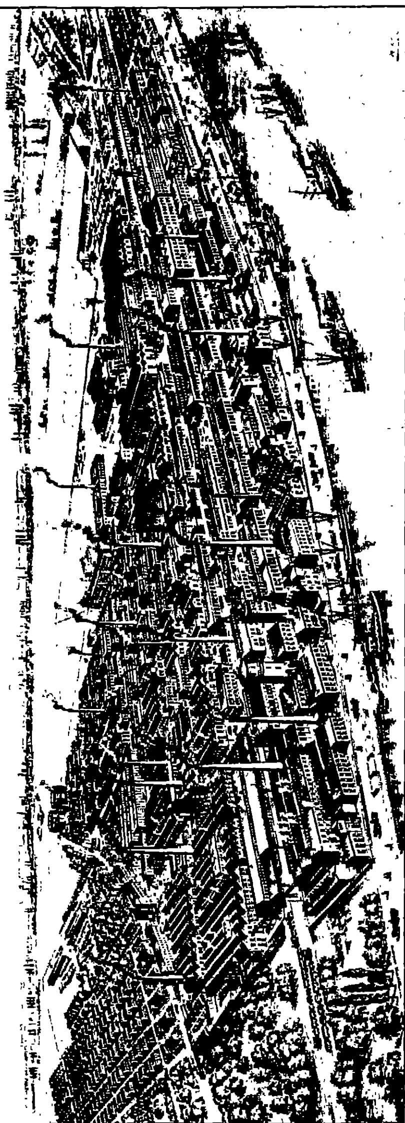
Ludwigshafen a/Rhein

Indigo rein B. A. S. F.

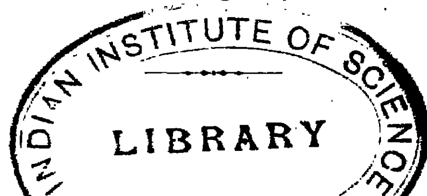
1806

667[illegible]

No 12



Inhalts-Verzeichnis.



Vorwort.

Die Menschen empfinden im allgemeinen eine grosse Freude an der Farbe; das Auge bedarf ihrer, wie es des Lichtes bedarf.

Dieser Ausspruch, den *Goethe* in der Abhandlung über die sinnlich-sittliche Wirkung der Farbe thut, findet in der Kulturgeschichte seine volle Bestätigung. So lange Menschen existiren, haben sie das Bestreben gehabt, die Werke ihrer Hände durch Farbenschmuck zu verschönern. Farben erblickt der Mensch überall in der Natur und einem ästhetischen Drange bewusst oder unbewusst folgend, ist er bestrebt, die farbige Dekoration auf sich selbst und auf seine Artefakte zu übertragen. Das technische Können und das ästhetische Verständnis haben sich mit den Zeitaltern verändert, aber die Freude an der Farbe ist unseren Vorfahren in den grauesten Zeiten schon ebenso gut eigen wie uns modernen Epigonen.

Unter allen bekannten Farbstoffen ist der Indigo der älteste und zugleich derjenige, der noch heute am meisten und in der verschiedensten Weise angewendet wird. Das Studium desselben ist daher nicht nur im chemischen Teile interessant, unsere Aufmerksamkeit wird auch in kulturhistorischer Hinsicht gefesselt.

Die Verwendung des Indigos, so vielseitig und verschieden in den Ländern der Erde sie auch sein mag, geschieht heute wie ehedem der Hauptsache nach in der gleichen Form: in der Form der Küpe. Daran hat auch die moderne Wissenschaft nichts ändern können, sie hat nichts besseres an die Stelle dieses chemischen Prozesses zu setzen vermocht, wohl aber hat sie

gelehrt und lehrt es noch täglich, dass von den Ausführungsbedingungen der Küpe, die nach altüberlieferten Rezepten in nicht oder nur wenig veränderter Gestalt noch heute geübt werden, manche weitläufig und unvorteilhaft sind und durch bessere und rationellere ersetzt werden können, ohne dass den Endzwecken der Indigofärberei irgendwie Abbruch geschieht.

Bei der so enorm grossen Mannigfaltigkeit der Anwendungsarten des Indigos, bei einer Vielseitigkeit, wie sie kein anderer Farbstoff besitzt, wird kein sachverständiger Beurteiler verlangen, dass jeder in der Praxis vorkommende Fall in einer Arbeit wie der vorliegenden präzis berücksichtigt und beschrieben ist. Die Zwecke, Verhältnisse und näheren Umstände der Indigofärberei sind so verschieden und von einander abweichend, dass dies in das Gebiet der Unmöglichkeit gehören würde. Die nachstehende Abhandlung verfolgt weniger den Zweck, Neues zu bringen, als vielmehr den, das Bekannte auf Grund eingehender Studien zu besprechen, die einzelnen Verwendungsformen kritisch mit einander zu vergleichen und dem Färber die Möglichkeit an die Hand zu geben, die für seine besonderen Zwecke geeignetste Färbemethode mit der vorteilhaftesten Ausführungsvorschrift auszuwählen.

Eine kritische Sichtung des Materials fehlte bisher in der Litteratur; der Versuch, eine solche zu geben, wird daher vielleicht nicht ohne Nutzen und Anregung für die beteiligten Kreise sein.

Der Indigo.

I.

Die Blaufärberei mittelst Indigo, die sich bis in die entferntesten Zeiten des Altertums verfolgen lässt, wurde ohne Zweifel zuerst in Indien, der Heimat der Indigopflanze, geübt und verbreitete sich von dort aus allmählich nach den anderen Ländern. Mit grosser Wahrscheinlichkeit darf angenommen werden, dass die älteste Art der Indigoküpe eine primitive Gährungsküpe war; derartige Ansätze sind noch jetzt in verschiedenen Ausführungsformen im Orient und Indien gebräuchlich. In Europa diente seit Jahrhunderten der indigohaltige Waid zum Blaufärben, sichere Nachrichten über das indische Produkt brachte zuerst der Venetianer Marco Polo um das Jahr 1300 von seinen Reisen zurück. Die erste grössere Einfuhr von Indigo in Europa fand im Jahre 1516 statt und mit diesem Zeitpunkte beginnt der Kampf zwischen dem einheimischen Waid und seinem indischen Konkurrenten, ein Kampf, der, mit Erbitterung geführt, länger als zweihundert Jahre dauerte und erst im vorigen Jahrhundert mit dem Siege des praktisch wertvolleren indischen Farbstoffes endigte.

Entsprechend der Zunahme der technischen Kenntnisse ist die Anwendung des Indigos im Laufe der Zeit eine äusserst vielseitige geworden, so dass der Farbstoff heute in unserer Kultur eine nicht unwichtige Stelle einnimmt. Ausser der alten Gährungsküpe dienen den Zwecken des Färbers noch andere

Küpenmethoden, deren jede besondere Eignungen besitzt und mit Vorteil für bestimmte Zwecke angewendet werden kann. Die auf wissenschaftlicher Grundlage ruhende Färbereitechnik hat nicht vermocht, das dem Indigo eigentümliche Färbeverfahren, die Küpe, durch ein anderes zu ersetzen und es ist bei dem Charakter des Farbstoffes auch nicht wahrscheinlich, dass dies je geschehen wird. Sie sucht ihre Aufgabe vielmehr darin, die einzelnen Küpenarten hinsichtlich der dabei verlaufenden chemischen Vorgänge genau zu studiren, sie unter einander kritisch zu vergleichen und dem Färber dasjenige Verfahren ausgearbeitet an die Hand zu geben, welches für seine Zwecke das geeignetste ist.

II.

Indigo-Rohsorten und Indigo rein.

Der Pflanzenindigo, wie er im Handel vorkommt, ist weder ein reines noch ein gleichmässiges Produkt, vielmehr weichen die einzelnen Sorten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sehr erheblich von einander ab. Einzig und allein maassgebend für den Wert ist der Gehalt an reinem Indigoblau, dem Indigotin; die Unterschiede der Indigo-Rohsorten beziehen sich nicht auf dieses, welches immer derselbe Farbstoff ist, sondern lediglich auf seine Begleitkörper. Dieselben — entweder organisch-pflanzlicher oder mineralischer Natur — können nach ihrer Beschaffenheit und Menge innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken und verschiedenen Indigosorten ein ganz verschiedenes Gepräge verleihen; hinsichtlich ihrer Wirkung sind sie entweder indifferent oder sie üben bei dem Färbeprozesse eine ungünstige Wirkung aus, indem sie die Küpe verschmutzen und die Farbe trüben.

Von jeher hat der Färber die rohen Indigosorten, wie sie in den Faktoreien auf Java, in Bengalen und Amerika produzirt werden, verwendet; die Schönheit und Echtheit dieser unersetzlichen Farbe, ihre verhältnismässig leichte Anwendbarkeit und die eingewurzelte Gewohnheit, die etwas besseres nicht kannte, liessen über die Form hinwegsehen, in welcher dieser Farbstoff dem Konsumenten dargeboten wurde.

Ungleich im Gehalte und schwankend im Preise nach dem Ernteausfall und der Marktkonjunktur sind die Hunderte von verschiedenen Indigosorten beim Einkaufe nicht immer mit Sicherheit richtig zu beurteilen; sie bieten gegen einander Vorteile und Nachteile in Preis und Nüance und unterscheiden sich durch

leichtere oder schwierigere Anwendbarkeit, so dass der Käufer nicht selten Fehlgriffe thut und seine Erwartungen nicht erfüllt sieht.

Geleitet von der Absicht, dem Färber ein preiswürdiges und zuverlässiges Produkt zu liefern, hat man zur Beseitigung dieser unleugbaren Übelstände mancherlei Vorschläge gemacht. Man war und ist bemüht, die Indigoproduktion an Ort und Stelle zu verbessern, die Methoden der Indigoanalyse wurden studirt, um die Preiswürdigkeit der einzelnen Sorten genau zu erkennen und zu vergleichen, es wurde auch die Reindarstellung des Farbstoffes, des reinen Indigblaus oder Indigotins, mit allen Hilfsmitteln der modernen Chemie in Angriff genommen.

Eine Verbesserung der Indigo-Rohsorten am Erzeugungsorte scheint nicht gelungen zu sein, da die auf dem Markte befindlichen ungereinigten Marken noch die gleichen, auf keinen Fall aber besser geworden sind. Dagegen werden seit einigen Jahren recht brauchbare Indigoraffinaden geliefert.

Seit Juli 1897 wird von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein als neueste Errungenschaft der chemischen Industrie der synthetische Indigo, den man auch wohl als künstlichen bezeichnet, unter dem Namen »**Indigo rein B. A. S. F.**« in den Handel gebracht. Dieses Produkt, welches den Farbstoff in der reinsten Form darstellt, ist — dies muss ausdrücklich hervorgehoben werden — kein Surrogat: es ist der Indigo selber mit allen seinen Eigenschaften, der sich von dem im Pflanzenindigo enthaltenen Indigotin nur durch die Art der Darstellung, nicht aber durch die ihm innewohnende, von Alters her geschätzte Beschaffenheit und Eigenart unterscheidet. Während das in den Rohsorten enthaltene Indigotin, das sich in der Natur nicht als solches gebildet findet, durch einen besonderen Prozess aus Pflanzenstoffen gewonnen wird, dienen für den synthetischen Indigo Rohmaterialien anderer Art. Der Indigo rein B. A. S. F. wird zu einem Preise, der ihn völlig marktfähig macht, dem Konsumenten angeboten und stellt dem Pflanzenprodukt eine ganz anders geartete Konkurrenz entgegen, die von

allen jenen Bedingungen, mit denen der Indigopflanzer zu rechnen hat, durchaus unabhängig ist.

Der synthetische Indigo bietet neben allen Vorzügen der reinen Sorten: der schönen, klaren Nüance, der leichten Anwendbarkeit und der durch die Abwesenheit jeder Verunreinigung bedingten sauberen Küpenführung, dem Färber den besonders wichtigen Vorteil der vollkommenen Gleichmässigkeit; in dieser Hinsicht behauptet er vor jeder Pflanzenraffinade den Vorzug, denn diese sind durchaus nicht alle gleichmässig gut, sondern weisen häufig ganz bedeutende Gehaltsdifferenzen auf. Zwischen den einzelnen Qualitäten und Partien braucht nicht mehr eine oft schwierige und wenig zuverlässige Wahl getroffen zu werden, die zeitraubenden Proben und Analysen fallen weg und an die Stelle des Risicos tritt die Gewährleistung für einen bestimmten Typ. Der Färber ist sicher, in dem Indigo rein B. A. S. F. stets die gleich reine, gleich ausgiebige und gleich geartete Qualität Farbstoff zu erhalten.

III.

Indigo-Analyse.

Der Gehalt an Indigblau in den im Handel vorkommenden Marken ist, wie allgemein bekannt, ein sehr verschiedener.

Da der Indigo ein teurer Farbstoff ist und häufig grosse Summen in ihm festgelegt werden, muss es für den Konsumenten von der allergrössten Bedeutung sein, beim Einkaufe den genauen Farbgehalt der angebotenen und zur Verwendung gelangenden Qualitäten zu kennen. Derartige Untersuchungen vorzunehmen oder vornehmen zu lassen, ist daher unter allen Umständen angezeigt, leider geschieht es aber nur in den wenigsten Fällen. Das Indigotin hat keineswegs in allen Sorten des Handels den gleichen Preis, vielmehr sprechen bei der Bewertung noch andere Momente, das äussere Ansehen, die Form der Stücke und besonders die Nachfrage nach einzelnen Marken bestimmend mit, so dass Preisunterschiede von 10—20 % — bezogen auf das reine Indigotin in den Rohsorten — nicht zu den Seltenheiten gehören. Den Angaben der Verkäufer ohne genaue eigene Prüfung unbedingten Glauben beizumessen, ist nicht ratsam. Nicht selten ist der Händler — wenngleich durchaus im guten Glauben handelnd — über die Qualität der Ware selber nicht genau unterrichtet, auch können Unrichtigkeiten der Musterentnahme zu Täuschungen Veranlassung geben.

Die feinsten der im Handel befindlichen Rohsorten sind die javanischen. Ihr Gehalt beträgt etwa 70—80 %, seit zwei Jahren hat sich jedoch die Qualität merklich verschlechtert, so dass jetzt auch einzelne Partien mit 55—70 % vorkommen, was früher nie der Fall war.

Bengal-Indigo mit einem Gehalte von 55—65 % wird wohl am meisten verwendet; Sorten mit 70 % sind äusserst selten. Ihm schliessen sich die zahlreichen ostindischen Marken: Oudh, Tirhoot, Bimlipatam, Kurpah, Madras, Currachee etc. an, deren Gehalt von 60 bis zu 30 % hinabgeht.

Der einzige amerikanische Indigo, der für den Welthandel einige Bedeutung besitzt, der Guatemala, schwankt im Gehalte von 45—60 % und ist im Verhalten dem Bengal sehr ähnlich. Sehr gering ist der Indigo von den Philippinen mit einem Gehalte von 10—20 %.

Die raffinirten Indigosorten des Handels, welche durch Reduktion und Oxydation aus den ungereinigten gewonnen werden, enthalten 92—96 %, der Indigo rein B. A. S. F. ganz gleichmässig 98 %. Qualitäten mit 100 %, also chemisch reine, wie solche zuweilen angepriesen werden, kommen im Handel nie vor. Ein Indigo von 100 % ist ein kostbares Laboratoriumspräparat und kann nur auf einem sehr umständlichen Wege dargestellt werden.

Für die Analyse des Indigos sind eine grosse Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden, leider befriedigt aber keine vollkommen. In der nachstehenden Abhandlung eine kritische Übersicht über das ganze Gebiet zu geben, ist nicht beabsichtigt — dies würde viel zu weit führen — es sollen vielmehr nur diejenigen Verfahren besprochen werden, die nach der Art ihrer Ausführung und Zuverlässigkeit einen Wert für die Praxis haben. Die Genauigkeit einer Mineralanalyse wird man von den auf den Indigo angewendeten Methoden indessen nicht erwarten dürfen; dazu sind die sich abspielenden chemischen Vorgänge zu komplizirt, es muss auch wohl beachtet werden, dass manche Differenzen in der Schwierigkeit einer richtigen Musterziehung ihren Grund haben. Der Indigo wird in Stücken in den Handel gebracht, deren Qualität innerhalb einer und derselben Partie durchaus nicht immer ganz gleichmässig ist. Je nach der mehr oder minder richtigen Auswahl der für die Analyse bestimmten Stücke werden daher Gehaltsschwankungen möglich sein, die bei derselben Partie immerhin bis zu 10 % betragen können. Hie-

für darf die Methode nicht verantwortlich gemacht werden. Die einzig zuverlässige Art der Probeziehung: Mahlen der ganzen Partie, Durchmischen und Entnahme eines pulverförmigen Musters, kann nur in den seltensten Fällen angewendet werden.

Vergleichende Ausfärbung auf Wolle.

Nicht als eigentliche Analyse, sondern nur als eine in manchen Fällen recht brauchbare Vorprobe zum raschen Beurteilen von verschiedenen Sorten ist die vergleichende Ausfärbung auf Wolle anzusehen. Dieselbe liefert keine procentualen, sondern nur relative Ergebnisse, sie zeigt also nur an, ob eine Sorte besser oder schlechter als eine andere ist. Zieht man einen Indigo zum Vergleiche heran, über dessen Qualität man auf irgend eine Weise unterrichtet ist, so kann man immerhin einen Maasstab gewinnen und die gute Ware von der geringeren sondern.

Man verfährt wie folgt:

Von den zu prüfenden Indigosorten, deren es zur Gewinnung eines Vergleiches stets mehrere, mindestens zwei, sein müssen, wird je eine Quantität, welche einem bestimmten kleinen Geldwerte, z. B. 5 Pfennigen, entspricht, abgewogen und vorsichtig in die 5—6fache Menge Schwefelsäure-Monohydrat (ev. eine Mischung von 2 Teilen Schwefelsäure 67° und 1 Teil Oleum ca. 24 %) eingerührt. Man lässt unter häufigem Rühren etwa 12 Stunden bei 40—50 ° C. (nicht höher!) stehen, löst in kaltem Wasser auf, filtrirt, wäscht nach und stellt auf 1 Liter ein. Mit gleichen Raumteilen der so erhaltenen Farblösungen werden dann im sauren Bade gleiche Mengen Wollgarn oder Stoff gefärbt. Die erhaltenen Färbungen sind direkt vergleichbar.

Die Methode ist sehr gut und zuverlässig bei raffinirten und reinen Sorten. Bei diesen ist der Preis meistens nahezu gleich, man löst also, event. unter Vernachlässigung einer kleinen Preisdifferenz, gleiche Mengen (1—2 Gramm) Farbstoff wie angegeben

in Säure auf, färbt aus und beurteilt die erhaltenen Nüancen. Gerade für die reinen Qualitäten — aber auch nur für diese — bildet die vergleichende Ausfärbung eine wertvolle Ergänzung zu der später zu beschreibenden Permanganat-Methode.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Rohsorten. Diese enthalten neben dem Indigotin noch andere Körper in stark wechselnder Menge, die sich ebenfalls in Schwefelsäure lösen und beim Färben unter Umständen die Nüance so beeinflussen, dass ein Vergleich, wenn nicht unmöglich, so doch sehr schwierig wird. Aus diesen Gründen ist es nicht angängig, einen reinen Indigo mit einer Rohsorte oder Rohsorten von sehr abweichender Beschaffenheit, z. B. einen feinen Bengal und einen ordinären Kurpah, unter einander zu vergleichen. Die Prüfung kann nur bei ungefähr gleichgearteten Gattungen angewendet werden, wenn man sich nicht folgenschweren Täuschungen aussetzen will. Ganz besondere Vorsicht ist bei gewissen javanischen Arten am Platz, die viel Indigorot enthalten. Das Indigorot geht in schwefelsaurer Lösung — nur in dieser, nicht in der Küpe! — mit rotvioletter Farbe auf die Wolle und lässt den Indigo viel ergiebiger erscheinen, als seinem wirklichen Gehalte an Blau entspricht.

Mit der vergleichenden Ausfärbung nahe verwandt ist die colorimetrische Probe, bei der die Intensität der Farblösungen in geeigneten Apparaten verglichen und aus dem Befund auf den Farbgehalt geschlossen wird. Die nämlichen Einschränkungen hinsichtlich des Vergleiches verschiedener Nüancen wie bei der Ausfärbung müssen auch hier gemacht werden und geben der Methode nur einen bedingten Wert.

Übersicht der Analysen-Methoden.

Sieht man von der spektroskopischen Bestimmung, welche der colorimetrischen nahe verwandt ist, und der Sublimationsmethode ab, so kann man die Verfahren zur Untersuchung des Indigos in mehrere scharf unterschiedene Klassen einteilen. Jede

der Analysengattungen besitzt eigentümliche Vorzüge, die sich zum Teile gegenseitig ergänzen und gewisse Verfahren in bestimmten Fällen als empfehlenswert erscheinen lassen.

1. Titrimetrische Oxydationsmethoden.

Der in Schwefelsäure gelöste Indigo wird mit einer oxydirenden Flüssigkeit von bekanntem Wirkungswerte bis zur Entfärbung versetzt. Aus der verbrauchten Menge der Titerflüssigkeit wird auf den Gehalt geschlossen.

Hierher gehört die wichtigste und verbreitetste Analyse, diejenige mittelst Permanganat.

2. Gewichtsanalysen durch Reduktion.

(Küpenmethoden.)

Der Indigo wird durch Reduktion in Indigweissalkali übergeführt, durch Luft wieder oxydirt und gewogen.

Eine sehr gute und brauchbare Ausführungsform hat *Rawson* in der Hydrosulfit-Kalk-Methode gegeben.

3. Titrimetrische Reduktionsmethode.

Der in Schwefelsäure gelöste Indigo wird durch Zusatz eines Hydrosulfits von bekanntem Wirkungswerte entfärbt. Bei genauer Beobachtung der gegebenen Vorschrift sind die erhaltenen Zahlen sehr zuverlässig.

4. Extraktionsmethoden.

Das Muster wird in einem geeigneten Apparate mit einer Flüssigkeit, welche das Indigotin auflöst: siedendes Naphtalin, Phenol, Acetin, Anilin, Eisessig, behandelt. Zur Bestimmung des reinen, aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Indigotins dient die Wage.

Das beste und geeignetste Lösungsmittel für Indigo ist der neuerdings empfohlene Eisessig. Die Methode konnte für die Analyse von Rohsorten noch nicht nutzbar gemacht werden, leistet aber sehr gute Dienste zur Bestimmung des Indigos auf der Faser.

---

a) Indigo-Analyse mit Kaliumpermanganat.

Das übermangansaure Kali wurde zuerst von *Mohr* zur titrimetrischen Bestimmung des Indigos empfohlen. Der Indigo wird durch das genannte Oxydationsmittel in schwefelsaurer Lösung in Isatin übergeführt und dadurch entfärbt.

Gegen diese Methode wird hauptsächlich eingewendet, dass nicht nur das Indigotin, sondern auch andere organische Stoffe, die in den meisten Indigosorten vorhanden sind, von dem Permanganat oxydirt und infolgedessen als Farbstoff mitbestimmt werden; die erhaltenen Zahlen fallen also, wird gesagt, zu hoch aus und zwar um so mehr, je mehr organische Substanz der Indigo neben dem reinen Blau enthält, je unreiner er also ist.

Dieser Vorwurf ist nicht ganz ungerechtfertigt, es hat sich aber gezeigt, dass bei sorgfältiger Arbeit nach bestimmten Vorschriften die Gefahr einer über das Indigotin hinausgehenden Oxydation nicht so nahe liegt, wie von einigen Seiten angenommen wurde. Insbesondere, und dies ist ein sehr günstiger Umstand, wird das Indigorot, wie experimentell nachgewiesen ist, in grosser Verdünnung bei der nötigen Vorsicht nicht angegriffen.

Eine unleugbare Schwäche der Methode liegt dagegen darin, dass sich in manchen Fällen der Endpunkt, also das letzte Verschwinden des Blaus, welches im Verlaufe der Titration von schmutzigbraunen und roten Verunreinigungen mehr und mehr verdeckt werden kann, nicht mit Sicherheit feststellen lässt. Bei reinem Indigo geht der Farbenumschlag von Blau durch Grün in Hellgelb über; dabei ist kein Zweifel möglich. Ebenfalls

verhältnismässig leicht lassen sich in den meisten Fällen die ostindischen Sorten (Bengal, Oudh, Kurpah etc.) bestimmen, bei denen die Titration mit einem mehr oder minder dunkeln Braungelb endigt. Unsicher ist das Ende bei vielen Javasorten, die, wie schon oben bemerkt, neuerdings häufig mit recht unangenehmen Verunreinigungen im Handel auftreten. Bei einem grossen Rotgehalte schlägt die Farbe im Laufe der Oxydation geradezu in ein dunkles und trübes Rotviolett um, andere Arten geben dunkelbraune Lösungen mit einer störenden Beimischung von schmutziggrünen Nüancen. Nicht die geringeren ostindischen Sorten, sondern eben diese z. T. hochprozentigen Javas sind es auch, bei denen in manchen Fällen zu hohe Zahlen erhalten werden, ein Beweis, dass in ihnen neben dem Rot eine Verunreinigung enthalten ist, auf welche das Permanganat einwirkt.

Über die Schwierigkeit des Erkennens der Endreaktion kann nur Erfahrung und ein geübtes Auge hinweghelfen; bestimmte Regeln lassen sich nicht geben.

Ein grosser Vorteil der Permanganatmethode ist ihre leichte und rasche Ausführbarkeit, welche es dem Praktiker ermöglicht, in kurzer Zeit die Untersuchung einer ganzen Anzahl Muster mit relativ sicheren Resultaten beendigen zu können. Für reine und raffinirte Sorten ist sie durchaus geeignet und vollkommen zuverlässig unter der Voraussetzung, dass die Titer-Chamäleonlösung auf einen chemisch reinen Indigo eingestellt ist; bei Rohsorten liefert sie meistens etwas zu hohe Zahlen (um 0,2—3,0 %) immerhin giebt sie den Gehalt ungefähr an und ermöglicht zugleich durch die auftretenden Farbenerscheinungen einen Schluss auf die Qualität und Quantität der vorhandenen Verunreinigungen.

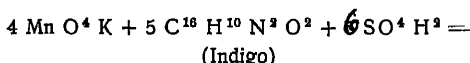
Im ganzen kann von der Methode gesagt werden, dass sie unzweifelhaft besser ist, als ihr Ruf.

Einstellung des Titers.

Die richtige Bestimmung des Oxydationswertes der Chamäleonlösung, also die Einstellung des Titers, bildet die Grundlage der ganzen Analyse.

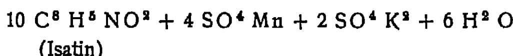
Um eine ganz sichere Basis zu gewinnen, ist vorgeschlagen worden, das Chamäleon einerseits gegen Indigo, andererseits gegen chemisch reine Oxalsäure einzustellen und durch diese doppelte Beziehung den Indigo mittelst Normal-Oxalsäure zu bewerten. *(A. Classen in »Mohr, Titrirmethode, 6. Auflage 1886, S. 799 ff.«).*

Dieser Vorschlag stützt sich auf folgende theoretisch richtige Gleichungen:



$$4\,MnO^4K + 5\,C^{16}H^{10}N^2O^2 + 6\,SO^4H^2 =$$

(Indigo)



$$10\,C^8H^5NO^2 + 4\,SO^4Mn + 2\,SO^4K^2 + 6\,H^2O$$

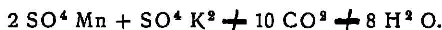
(Isatin)

und



$$2\,MnO^4K + 5\,C^2O^4H^2 + 3\,SO^4H^2 =$$

(Oxalsäure)



$$2\,SO^4Mn + SO^4K^2 + 10\,CO^2 + 8\,H^2O.$$

Hieraus berechnet sich dann folgende Einstellungsgleichung:

63 Oxalsäure ($C^2O^4H^2 + 2\,H^2O$) gleich
31,6 Kaliumpermanganat gleich
65,5 Indigotin; oder
1 cc. Normal-Oxalsäure (63 gr. i. L.) gleich
1 cc. Normal-Permanganat*) gleich
0,0655 gr. Indigotin.

1 gr. Oxalsäure ist demnach theoretisch gleich 1,03968 gr. Indigotin.

Versuche haben indessen gezeigt, dass diese Berechnungen, wenn sie auch theoretisch vollkommen richtig sind, den thatsächlichen Verhältnissen nicht immer entsprechen und Irrtümer verursachen können. Die Oxydation verläuft augenscheinlich nicht unter allen Umständen quantitativ nach der angeführten

---

*) Über Normal-Permanganat sagt Mohr: »Wenn wir in Bezug auf Oxy»dation diejenige Flüssigkeit normal nennen, welche im Liter 1 Atom = 8 gr. »verwendbaren Sauerstoff enthält und abgeben kann, so haben wir folgende »Lösungen: Normal-Permanganat 31,62 gr. i. L.; 1/10 Normal 3,162 gr. i. L.«

Gleichung, besonders dann nicht, wenn neben dem Indigotin noch andere oxydable Körper vorhanden sind.

Es ist das einzig richtige, die Beziehung auf Oxalsäure ganz fallen zu lassen und das Chamäleon auf chemisch reinen Indigo einzustellen — wie es übrigens zuerst *Mohr*, wenn auch in unvollkommener Weise, zu thun versuchte — den Indigo also mit sich selber zu messen.

Die Beschaffung von chemisch reinem Indigo hatte früher grosse Schwierigkeiten; alle für die Einstellung und Kontrolle benützten Proben: Raffinirter Indigo, Indigo purissimum, künstl. Indigo, waren nicht vollständig rein und gaben dementsprechend mehr oder minder unrichtige Zahlen.

Es ist in der That schwierig, die letzten Spuren der Verunreinigungen zu entfernen, indessen gelingt es doch, wenn man von dem schon an sich sehr reinen (98 %) Indigo rein B. A. S. F. ausgeht. Man arbeitet in folgender Weise: Indigo rein B. A. S. F. in Pulver wird einige Male mit zehnprozentiger chemisch reiner Schwefelsäure ausgekocht und schliesslich mit heissem Wasser nachgewaschen. Dann folgt eine Raffinirung mit Hydrosulfit und Natronlauge (1 Teil Indigo, 8 Teile Natronlauge 25° Bé, 20 Teile starkes Hydrosulfit, 10 Teile Wasser, Temperatur 45—50° C.); die Küpe wird filtrirt und der mit Luft ausgeblasene Indigo nach dem Filtriren und Auswaschen successive mit verdünnter chemisch reiner Salzsäure und Alkohol ausgekocht. Man trocknet dann den Farbstoff bei 100° und krystallisirt ihn aus siedendem Eisessig um. Dies geschieht in der Weise, dass man den fein gepulverten Indigo etwa 10 Minuten mit Eisessig kochen lässt und so heiss als möglich filtrirt; aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten Indigokrystalle aus, welche abfiltrirt, einige Male mit Alkohol und Äther und schliesslich mit heisser, verdünnter chemisch reiner Salzsäure gewaschen werden. Man trocknet die Krystalle scharf (100—105° C.) und bewahrt sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf. Zum Filtriren der reinen Krystalle benutzt man zweckmässig ein sogen. gehärtetes Filter, wie solche die Firma *C. Schleicher & Schüll* in *Düren* liefert; bei gewöhnlichem Filtrirpapier ist die Möglichkeit nicht ausge-

schlossen, dass sich beim Abnehmen der Krystalle vom Filter zugleich Papierfasern mit ablösen und den Indigo verunreinigen.

Dieses Präparat, der reine Indigo von 100 %, ist kaum in so grossen Mengen darzustellen, wie es ein fortgesetzter Gebrauch erfordert. Man thut deshalb gut, diesen chemisch reinen Indigo nur zur erstmaligen Ureinstellung eines möglichst reinen — aber selbstverständlich nicht 100 %igen — Indigos zu benutzen, der dann als Gebrauchsnormal dient. Einen solchen Indigo von genügender Reinheit (99—99,5 %) erhält man leicht, wenn man Indigo rein B. A. S. F. nach mehrmaligem Auskochen mit Säure raffinirt und nochmals mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt. Die Pulverisirung soll möglichst sorgfältig geschehen, um die Lösung in Schwefelsäure zu unterstützen.

Die nach den umstehend gegebenen Vorschriften bereitete Normallösung wird in einem gut verschlossenen Glasgefässe im Dunkeln aufbewahrt und hält sich ohne Veränderung mehrere Wochen lang. Um einen Fehler auszuschliessen, der in der Einwirkung von Chamäleon auf Schwefelsäure von verschiedenen Reinheitsgraden liegen könnte, sollen Normal und Proben stets mit derselben Säure in Lösung gebracht werden; man hält sich also zweckmässig eine etwas grössere Menge Schwefelsäure (1—2 Ko.) zum fortlaufenden Gebrauche vorrätig.

Der Titer des Chamäleons wird nicht nur, wie selbstverständlich, bei neu angefertigten Lösungen, sondern der Sicherheit halber bei jeder Bestimmung frisch gegen das Normal genommen.

Die Schwefelsäure soll Monohydrat oder ein Gemisch aus

2 Teilen Säure 67° und
1 Teil Oleum ca. 24 % (gewöhnliches Oleum) sein.

Zu starke oder zu viel Schwefelsäure kann, besonders bei höherer Temperatur, eine teilweise Zerstörung des Farbstoffes verursachen; das Verhältnis 6 Säure zu 1 Indigo genügt zur Lösung und ist bei einer Temperatur von ca. 50° C. nicht gefährlich.

Ausführungsvorschriften.

2 gr. Indigo 100 % werden vorsichtig in 12 gr. Schwefelsäure wie angegeben eingetragen. Man rührt in den ersten Stunden häufig und sorgfältig um, lässt ca. 12 Stunden bei 40—50° C. stehen, verdünnt mit kaltem Wasser, filtrirt und wäscht nach, bis das Filter weiss geworden ist. Auf diesem darf kein Rückstand bleiben. Ebenso verfährt man mit dem als Gebrauchsnormal in Aussicht genommenen Indigo und den zu untersuchenden Mustern. Reine Indigosorten lassen auf dem Filter nur ganz wenig ungefärbten Rückstand, rohe dagegen in den meisten Fällen einen schmutzig-braunen Niederschlag, der häufig ein schlechtes Filtriren verursacht. Das letzte Ablaufwasser muss fast farblos sein.

Als Titerflüssigkeit dient eine Lösung von 1 gr. möglichst reinem Chamäleon in 1 Liter Wasser. Das Auflösen erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. Man füllt bis zur Marke nach, schüttelt gut um und filtrirt durch Glaswolle.

Je 50 cc. der Indigolösungen, gleich 0,1 gr. feste Substanz, werden mit 1 Liter destillirtem Wasser gemischt; als Gefäss dient zweckmässig eine Porzellanschale oder ein Becherglas. Die Indigolösung muss mindestens im Verhältnis von 1 : 10,000 verdünnt sein; bei einer geringeren Verdünnung ist der Verbrauch an Chamäleon ein schwankender, bei einer grösseren bleibt er constant.

In die Indigolösung 1 : 10,000 tröpfelt man langsam unter stetigem Umrühren aus einer Bürette das Chamäleon bis die blaue Farbe verschwindet und die beschriebenen Farbenerscheinungen auftreten. Das letzte Olive soll verschwunden und bei den reinen Sorten eine hellgelbe Farbe eingetreten sein. Folgende Zahlen mögen erhalten werden:

1. Normal-Indigo 100 %.

50 cc. = 0,1 gr. chemisch reinem Farbstoff. Verbrauch 45,0 cc. Chamäleon; 1 cc. ist gleich 0,002222 gr. Indigo.

2. Reiner Indigo, Gebrauchsnormal.

50 cc. = 0,1 gr. Substanz erfordern 44,8 cc. Chamäleon. 44,8 × 0,002222 = 0,09954 gr. — 0,1 gr. von dieser Qualität enthalten also 0,09954 gr. chemisch reinen Indigo, mit anderen Worten: der Gehalt ist 99,5 %. Das Gebrauchsnormal wird demnach mit dieser Zahl in Rechnung gestellt.

3. Raffinirter Indigo.

50 cc. = 0,1 gr. Substanz brauchen 42,9 cc. Chamäleon. 42,9 × 0,002222 = 0,09532 gr. — 0,1 gr. enthalten 0,0953 gr. chemisch reinen Indigo. Der Gehalt ist also 95,3 %.

4. Bengal-Indigo.

50 cc. = 0,1 gr. Substanz erfordern 27,1 cc. Chamäleon. 27,1 × 0,002222 = 0,06021 gr. — 0,1 gr. enthalten 0,0602 gr. chemisch reinen Indigo: Gehalt also 60,2 %. — Die Titration endigt mit einem rötlichen Braungelb; das letzte Verschwinden des grünen Stiches ist sicher zu erkennen.

5. Java-Indigo.

50 cc. = 0,1 gr. Substanz brauchen 34,2 cc. Chamäleon. 34,2 × 0,002222 = 0,07599 gr. — 0,1 gr. enthalten 0,07599 gr. Der Gehalt ist hiernach 76,0 %. — Die Titration endigt mit einer dunkeln und trüben Schmutzfarbe. Das letzte Verschwinden des in einem Olive versteckten Blaus ist nicht sicher zu erkennen. Der Verdacht liegt nahe, dass die gefundene Zahl etwas zu hoch ist.

Permanganat und Indigorot.

Als ständiger Begleiter des Indigotins findet sich in den Rohsorten stets das Indigrot. Die Menge desselben beträgt in den ostindischen Sorten 2—4 %, in den javanischen steigt sie zuweilen bis zu 15 %. Da das Indigrot unter den bei der Küpenanalyse bestehenden Verhältnissen sich wie das Blau küpt und z. T. wieder ausfällt, wird es bei Anwendung dieser Methode mitbestimmt; mit anderen Worten, der aus einem rohen Indigo hergestellte raffinirte enthält neben dem Blau auch den grössten Teil der Rotmenge, die in dem Ausgangsmaterial vorhanden war.

Es ist daher sehr wünschenswert, eine Methode zur Trennung der beiden Farbstoffe zu besitzen. Eine in jeder Hinsicht genaue und zuverlässige Methode giebt es z. Zt. leider nicht, eine solche wird wohl auch nur schwer aufzufinden sein, da das Blau und Rot sich sehr ähnlich verhalten und in Mischungen mit ausserordentlicher Hartnäckigkeit aneinander haften. Die von *Chr. Rawson* angegebene Trennung durch Extraktion des Rots mit siedendem Alkohol *(Chem. News L. 1, 255)* ist ganz brauchbar bei einem geringen Rotgehalt, versagt aber gänzlich, wenn grössere Mengen von Rot vorhanden sind; es ist dann nicht möglich, das Rot blaufrei zu bekommen, da nach einiger Zeit, wenn noch viel Rot ungelöst im Blau ist, das letztere sich schon zu lösen beginnt. Ebensowenig ist die von *Dr. Koppeschaar* angegebene Trennung *(Fresenius' Ztschr. für anal. Chemie XXXVIII, Heft 1)* mittelst Eisessig auf dem Wasserbade bei 100° zuverlässig, da Eisessig zugleich ein gutes Lösungsmittel für Indigblau ist und deshalb das allerdings leichter lösliche Rot nicht vollkommen extrahirt werden kann, ohne auch Blau mit aufzulösen.

Das Rot wird aber, wie schon oben erwähnt, von Permanganat in sehr verdünnter Lösung kaum angegriffen und es ist daher auf diesem Wege wenigstens eine annähernde Bestimmung des Blaus bei Gegenwart von Rot zu erreichen.

Eine Kontrolle dieser Verhältnisse geschah in folgender Weise: Je 2 gr. reiner Indigo 99,0 % und reines Indigorot wurden, wie oben angegeben, mit Schwefelsäure zu 1 Liter gelöst. Das Rot war aus der Raffinade eines stark rothaltigen Javas mittelst Alkohol dergestalt gewonnen worden, dass jeweilig nur die ersten, rein roten Fraktionen zur Verarbeitung auf Rot (durch Eindampfen) gelangten.

Die Blaulösung wurde in bestimmten Verhältnissen mit Rot gemischt und nach der bekannten Vorschrift mit Permanganat titrirt. Die Zugabe des Chamäleons endigte mit dem Verschwinden der grünen, braungrünen und blauvioletten und dem Auftreten einer orangen, rötlich braunen bis dunkel rotvioletten Färbung. In allen Fällen geht man soweit, bis die orangen oder roten Nüancen der Flüssigkeit vorwalten. Durch den Ver-

gleich zwischen dem berechneten und dem gefundenen Gehalte an Indigblau lässt sich ein Schluss auf die Zuverlässigkeit der Methode ziehen.

Zugemischter Rotgehalt in %	Berechneter Blaugehalt in %	Gefundener Blaugehalt in %
2	97,02	96,8
4	95,04	95,3
8	91,08	91,6
10	89,1	89,4
12	87,12	87,2
15	84,15	84,1

Ein geringer brasilianischer Indigo — fast ohne Rotgehalt —, der mit Permanganat zu 38,7 % bestimmt worden war, erhielt einen Zusatz von 8 % Rot. Eine abermalige Titration gab nunmehr 38,4 % Blau.

Die Zahlen stimmen genau genug überein, um die Annahme zu begründen, dass unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaassregeln bei der Permanganattitration das Indigorot nicht zugleich mit dem Blau oxydirt und als solches bestimmt wird.

b) Indigo-Analyse durch Reduktion, Küpen-Methode.

Wenn man von dem Gedanken ausgeht, dass es für den Färber in erster Linie wichtig ist zu wissen, wie viel Indigo in der Küpe für seine Zwecke nutzbar gemacht werden kann, so verdient die Reduktions- oder Küpenmethode den Vorzug vor allen anderen, denn sie benutzt zur Bestimmung des Indigblaus dieselben chemischen Vorgänge, die auch beim Färbeprozesse wirksam sind: Reduktion des Indigblaus in alkalischer Lösung und Oxydation durch die Luft. Sie wird also einen direkten Schluss auf die Ergebnisse der Färbung zulassen.

Für die Beurteilung nicht nur der Indigobestimmung, sondern der ganzen Indigofärberei überhaupt, ist es von der allergrössten Wichtigkeit, sich über eine Thatsache vollkommen klar zu werden,

die, obwohl von grundlegender Bedeutung, doch nicht in dem Maasse gewürdigt wird, wie es ihrer Tragweite zukommt:

Die Menge des reinen Indigblaus, welches in den verschiedenen Arten der Küpe (Traubenzucker-, Vitriol-, Zink- und Hydrosulfitküpe) vorhanden ist und nutzbar gemacht werden kann, entspricht durchaus nicht der Menge des beim Ansatz angewendeten Farbstoffes; es tritt vielmehr je nach der Beschaffenheit der Reduktionsmittel eine geringere oder weitergehende Zerstörung des Indigblaus ein, welche einen entsprechenden absoluten Verlust bedeutet.

Auf diesen Umstand wies zuerst *Ullgren* hin mit der Behauptung, dass mit jeder Reduktion des Indigos ein constanter Verlust von 13 %, bezogen auf den reinen Farbstoff, verbunden sei. *(Ann. 136, S. 96, 1865.)* Dies ist in dieser Form nicht zutreffend, aber der zu Grund liegende Gedanke ist richtig: jede Küpengattung hat bei den günstigsten Arbeitsbedingungen einen bestimmten, unvermeidlichen Verlust zur Folge, der in der Art der Wechselwirkung der angewendeten chemischen Körper auf einander und den Indigo begründet ist. Eine Ausnahme bildet nur die Hydrosulfitküpe, welche den Indigo fast quantitativ wiedergiebt.

Für die Zwecke der Analyse kann daher nach *Rawson's* Vorschlag *(Chem. News L. 1, 255)* nur die Hydrosulfitküpe in Frage kommen, weil bei dieser — richtiges Arbeiten vorausgesetzt — so gut wie kein Verlust eintritt. Als Alkali wird Kalk gewählt, da gewisse Rohsorten mit Natronlauge ganz unfiltrirbare Flüssigkeiten geben; ausserdem schlägt Kalk das etwa vorhandene Indigbraun unlöslich nieder.*)

Die Methode ist nicht ganz einfach, besonders dann nicht, wenn man in geschlossenen Apparaten und in einer sauerstofffreien Atmosphäre arbeiten will. Zum Glücke wird aber der Indigo von einem grossen Überschusse von Hydrosulfit nicht zerstört und man kann daher durch eine kräftige Reduktion die

*) Nach *Binz* und *Rung (Ztschr. f. angew. Chemie 1899, S. 516)* giebt Indigweiss mit Kalk im Überschusse keine unlösliche Verbindung. Angestellte Versuche haben diese Angabe bestätigt.

Abscheidung einer Blume auf der Oberfläche der zur Analyse dienenden Küpe fast ganz verhindern; der starke Überschuss von Hydrosulfit, der viel grösser als in einer Küpe zu Färbereizwecken sein muss, bewirkt eine vollständige Lösung und lässt es gar nicht zur Abscheidung des Indigos kommen.

Ausführung.

Je nach der Qualität werden 12—20 gr., im Durchschnitt 15 gr. des feingepulverten Indigos in einem genau tarirten Kolben mit

200 cc. einer Kalkmilch von 20 % Gehalt und
ca. 100 cc. heissem Wasser

gemischt.

Hierzu kommen

300 cc. starkes, frisch bereitetes Hydrosulfit ca. 17—18° Bé

und so viel Wasser von 60° C., dass das Gewicht bei einer vorläufigen Wägung ca. 1 Ko. beträgt.

Die nun folgende Erwärmung auf ca. 50° C. dauert etwa 2 Stunden, bis die Lösung vollkommen gelb geworden ist. Gelegentliches, ganz vorsichtiges Umschwenken befördert die Reduktion; in der letzten Viertelstunde steht der Kolben ruhig, damit der Niederschlag sich absetzt. Dann wird genau abgewogen und die klare Lösung durch ein Saugfilter gegossen. Vom Filtrat wiegt man etwa 200 gr. ab, verdünnt mit 1 Liter Wasser von 60° C. und leitet einen Luftstrom 1 ½—2 Stunden bis zur vollständigen Fällung des Indigblaus hindurch. Der abgeschiedene Indigo wird auf einem gehärteten Filter gesammelt, vorsichtig in eine Schale abgespritzt, mit verdünnter reiner Salzsäure (1 Liter Wasser, 30 cc. Salzsäure) gekocht, durch ein gewogenes Filter filtrirt, nachgewaschen, getrocknet und gewogen.

Bei der Berechnung muss in Betracht gezogen werden, dass die Gesamtküpe von 1 Ko. nicht eine einheitliche Lösung war, sondern noch feste Körper (Kalk, Verunreinigungen) enthielt. Diese Körper, die mitgewogen wurden, sind keine Indigolösung, ihr Gewicht muss also abgezogen werden, um die Menge der reinen Lösung zu erhalten, die dem angewendeten Indigo ent-

spricht. Wenn man das Gewicht der in der Küpe befindlichen festen Körper durchschnittlich mit 30 gr. vom Gesamtgewichte in Abzug bringt, wird man der Wahrheit sehr nahe kommen; man rechnet dann vom Teile auf das so ermittelte Nettogewicht um.

Dieser, wie allen Küpenmethoden, haftet der Übelstand an, dass zugleich mit dem Blau auch das in dem Rohindigo enthaltene Rot zum Teil mitbestimmt wird. Der gewogene Indigo ist nicht 100 %ig, sondern eine gute Raffinade, deren Gehalt an chemisch reinem Indigo durch eine Permanganat-Titration ermittelt werden muss. Eine grosse Anzahl von Bestimmungen hat gezeigt, dass man den Gehalt des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Indigos mit Sicherheit zu 95 % annehmen und in Rechnung stellen darf; der Rest ist Rot, einige unbestimmte Verunreinigungen und etwas Asche. Eine Ausnahme machen auch hier wieder die Javasorten, bei denen zuweilen Raffinaden mit 90 % und noch weniger vorkommen. In derartigen Fällen muss stets die Bestimmung mit Permanganat kontrollirend eintreten.

Man wird also schliesslich von dem gefundenen Gewichte noch 5 %, bezw. die durch Permanganat angezeigte Menge der Verunreinigungen abziehen und den Rest als reines Indigotin berechnen.

Beispiel.

15 gr. Oudh-Indigo,
100 cc. heisses Wasser,
200 » Kalkmilch 20 %,
300 » Hydrosulfit 17—18° Bé,
Wasser.

Gewicht nach 2stündigem Erwärmen netto . .	1004,5 gr.
Ab für feste Körper	30,0 »
Nettogewicht der Küpe	974,5 gr.
Hiervon genommen .	201,3 »

woraus 1,830 gr. Indigo erhalten wurden. Dieser, zu 95 % angenommen, entspricht 1,738 gr. Indigo 100 %. Umgerechnet auf die Gesamtküpe im Gewichte von 974,5 gr. gleich 15 gr. Oudh-Indigo resultiren: 8,34 gr., in Prozenten ausgedrückt 55,6 % Indigotin.

Permanganat- und Küpenmethode.

Um ganz sicher zu gehen, soll die Untersuchung eines Rohindigos immer nach der Permanganat- und der Küpen-Methode ausgeführt werden. Maassgebend ist die letztere, da sie auf denselben Operationen basirt, die auch der Färber mit dem Indigo vornimmt. Bei reinem Indigo (raff. Sorten, Indigo rein) genügt die Permanganat-Titration.

Die Ergebnisse der beiden Analysengattungen stimmen in den meisten Fällen gut überein, die Permanganatzahlen sind häufig etwas höher. Aus den Ergebnissen von etwa tausend Analysen, die auf die angegebene Weise in beiderlei Formen gemacht wurden, folgen nachstehend einige ohne Auswahl zusammengestellte Zahlen:

Indigosorte	Küpenanalyse	Permanganat best.
Java	80,1 %	80,9 %
»	72,3 »	75,0 »
»	70,5 »	70,4 »
»	77,2 »	77,0 »
»	70,8 »	71,9 »
Bengal	61,5 »	61,4 »
»	59,3 »	59,9 »
»	61,0 »	61,7 »
»	62,0 »	61,9 »
»	56,1 »	56,8 »
»	67,7 »	69,3 »
Oudh	49,0 »	49,0 »
Bimlipatam	49,6 »	50,3 »
Benares	58,9 »	59,2 »
Mexicanischer Indigo . . .	29,1 »	29,5 »
Oudh	52,1 »	52,8 »
Currachee	28,9 »	29,7 »
»	15,1 »	17,0 »

c) Methode zur Bestimmung des Handelswertes von Indigosorten mittelst Hydrosulfit.

Den gebräuchlichen Methoden der Analyse haften mehr oder minder gewisse Mängel an. Die titrimetrische Bestimmung mittelst Hydrosulfit als Reduktionsmittel hat bisher wohl nur aus dem Grunde keine Bedeutung erlangt, weil die Bemessung des Wirkungswertes des Hydrosulfits sehr schwierig auszuführen ist und einen komplizirten Apparat verlangt. Insbesondere ist die Einstellung auf ammoniakalische Kupferlösung nicht einwandsfrei und eine derartig difficile, dass sie für den Gebrauch in der Praxis wohl nicht in Frage kommen kann. Der Einstellung auf reinen Indigo stand bisher die schwere Zugänglichkeit dieses Produktes in grösseren Mengen im Wege. Seitdem aber synthetischer Indigo von hervorragender Reinheit in grossen Quantitäten im Handel ist, kann man leicht diesen als Typ nehmen und darauf das Hydrosulfit einstellen, oder aber aus technischem Indigo durch ein Reinigungsverfahren chemisch reinen Indigo bereiten, wie voranstehend schon mitgeteilt wurde.

Die Reduktionsmethode mittelst Hydrosulfit gab zuerst *A. Müller* an: Americ. Chemist V 128, ausführlich in *Dépierre, Teinture et Impression III,* S. 251; auch *Bernthsen & Drews,* Berl. Ber. 1880, S. 2283; sie giebt aber nur dann zuverlässige Resultate, wenn man die von uns aufgefundenen und im Nachstehenden beschriebenen Bedingungen genau einhält.

Nach unseren Untersuchungen eignet sich die Hydrosulfit-Methode aus folgenden Gründen am besten zum Titriren des Indigblaus:

1. sie giebt die genauesten Zahlen für den Gehalt an Indigblau, weil das Hydrosulfit von den Verunreinigungen des Indigos nicht beeinflusst wird;
2. sie beansprucht die kürzeste Zeit (5—6 Stunden) und die kleinste Menge Substanz (0,1—0,2 gr.) zu ihrer Ausführung;
3. sie ist infolge des leicht erkennbaren Farbenumschlages am wenigstens subjektiven Fehlern ausgesetzt.

Die Haltbarkeit des Hydrosulfits spielt hier keine Rolle, da man bei jeder Indigobestimmung erst den Wirkungswert des Hydrosulfits durch eine Indigolösung von bekanntem Gehalte einstellt und dann sofort die zu untersuchende Indigolösung titrirt, also mittelst Hydrosulfit einen bekannten Indigo mit dem zu untersuchenden vergleicht. Mit Hilfe der weiter unten angegebenen Vorsichtsmaassregeln kann man jedoch eine Hydrosulfitlösung herstellen, die mehrere Tage ihren Titer fast unverändert beibehält.

Wir legen der Titration einen krystallisirten 100%igen Indigo zu Grunde, zu dessen Darstellung wir ausser der auf S. 16 beschriebenen Methode noch die folgende empfehlen.

Indigo rein B. A. S. F. wird mit Hydrosulfit gelöst, filtrirt und wieder ausgeblasen, der Farbstoff auf einem Hart-Filter gesammelt, mit heisser verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol gehörig ausgewaschen und getrocknet.

In einem geräumigen Kolben erhitzt man alsdann 500 gr. reines sublimirtes Phtalsäureanhydrid auf einem Sandbade bis ungefähr zu seinem Siedepunkte auf ca. 270° C. trägt nun allmählich 20 gr. des nach obiger Vorschrift gereinigten Indigos ein, und lässt den Kolben nach erfolgter Lösung langsam erkalten, wobei der Indigo in prächtig glänzenden Nadeln krystallisirt. Durch anhaltendes Auskochen mit Alkohol auf dem Wasserbade entfernt man das Phtalsäureanhydrid von den Indigokrystallen, kocht diese zur weiteren gründlichen Reinigung noch ca. 6 mal mit Alkohol, 2 mal mit verdünnter Salzsäure und 6 mal mit Wasser aus, indem man jedesmal von den Krystallen dekantirt (nicht filtrirt, um Filterfasern fern zu halten). Zum Schlusse wird auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Äther gewaschen und bei 100—105° C. getrocknet.

Diesen so erhaltenen Indigo setzen wir als 100%ig, und stellen nun auf diesen Urtyp einen anderen sehr reinen Indigo ein, z. B. nochmals umgeküpten, mit Salzsäure und Alkohol ausgekochten Indigo rein B. A. S. F.

Mit diesem letzteren Indigo, dem sogenannten Gebrauchstyp, werden nun alle zu untersuchenden Indigosorten verglichen.

Sulfiren.

Die günstigsten Bedingungen für die Sulfirung wurden durch eine Versuchsreihe festgestellt und sind folgende:

Man sulfirt 1 gr. Indigo (sehr fein pulverisirt) mit 6 cc. Schwefelsäure-Monohydrat 5 Stunden lang bei 40—50° C. unter häufigem Umrühren, giesst dann in Wasser und füllt auf 1 Liter auf. Bei Pflanzenindigo bleibt gewöhnlich ein ungelöster Rückstand, welcher aber keinen Indigo mehr enthält. Die Temperatur soll beim Sulfiren absichtlich nicht über 50° gehalten werden, weil sonst bei weitem dunklere Lösungen entstehen, welche die Titration erschweren.

Herstellung und Aufbewahrung der Titrirflüssigkeit.

Als Titrirflüssigkeit kann jede beliebige, frisch bereitete, bis höchstens 1 % Alkali enthaltende Natriumhydrosulfitlösung verwendet werden; stärker alkalische Lösungen sind ausgeschlossen, weil die Titration in saurer Lösung vor sich gehen muss. Praktisch empfehlenswert ist eine solche Hydrosulfitlösung, von welcher etwa 10 cc. 0,1 gr. Indigo oder 100 cc. 0,1 %ige Indigolösung entfärben.

Man stellt sich am leichtesten auf folgende Weise eine geeignete Hydrosulfitlösung dar:

400 cc. Bisulfit 38—40° Bé werden mit
950 » Wasser in einem Kolben oder einer Flasche gemischt und innerhalb 1/4 Stunde
35 gr. Zinkstaub, mit
50 cc. Wasser angeteigt, portionsweise unter leichtem Umrühren oder Umschwenken eingetragen. Nach einstündigem Stehen zieht man die klare Lösung auf Kalkmilch ab, die durch Löschen von
45 gr. gutem gebranntem Kalk mit
200 cc. heissem Wasser bereitet ist. Die Mischung wird einige Zeit gerührt und dann ca. 12 Stunden der Ruhe überlassen. Dann zieht man die klare Lösung des Hydrosulfits ab, setzt auf 1 Liter
5 » Natronlauge 40° Bé zu, so dass die Lösung deutlich alkalisch reagirt.

Auf folgende Weise wird nun der Wirkungswert des Hydrosulfits bestimmt:

Man saugt in einer Bürette diese Lösung auf und lässt solange davon in 100 cc. 0,1 %ige Indigolösung zufliessen, bis alles Blau reduzirt ist. Hat man richtig gearbeitet, so findet man gewöhnlich, dass ca. 1,6 cc. hierzu notwendig sind. Von dieser konzentrirten Lösung nimmt man einen Teil und verdünnt diesen so weit, dass etwa 10 cc. 100 cc. 0,1 %ige Indigolösung entfärben, also bei 1,6 cc. z. B. pipettirt man

160 cc. davon heraus und lässt sie in
840 » ausgekochtes Wasser laufen.

Mit dieser Hydrosulfitlösung wird dann die Titration des Indigos vorgenommen.

Man saugt davon in eine Bürette, deren Auslauf durch eine Spitze von 8—10 cm. verlängert ist und schichtet auf die Hydrosulfitlösung ca. 1 cc. Ligroin als Luftabschluss. Hat man viel zu titriren, so ist es empfehlenswert, einen Apparat nach der beigegebenen Skizze (Fig. 1) zusammenzustellen.

Man füllt die hochgestellte Literflasche *A* mit dem Hydrosulfit und schichtet Erdöl oder Benzol *B* 1—2 cm. hoch darauf als Luftabschluss.

Durch einen Quetschhahn *C* lässt man das Hydrosulfit in die mit Alkohol und Äther gereinigte Bürette *D* treten, in die man vorher schon ca. 1 cc. Ligroin gebracht hat. Bleiben an der Bürette nach längerem Gebrauche Tropfen hängen als Zeichen mangelhafter Benetzung, dann lässt man das Hydrosulfit ab und spült mit Alkohol und dann mit Äther aus.

Titration.

Man misst 100 cc. der aus 1 gr. reinem Indigo, dem sogenannten Urtyp, durch Sulfiren hergestellten Indigolösung ab (kocht bei sehr genauen Bestimmungen die Luft aus), giesst sie in ein Becherglas, taucht die Spitze der Bürette in die Lösung ein, damit das Hydrosulfit nicht mit der Luft in

Berührung kommt und lässt so lange unter leichtem Umrühren oder Umschwenken zulaufen, bis die blaue Farbe des Indigos gerade verschwindet.

Am sichersten gestaltet sich die Titration im Leuchtgasstrom. Man giesst die abgemessene Indigolösung in einen ¹/₄ Liter fassenden Erlenmeyer'schen Kolben, leitet einen schwachen Leuchtgasstrom hinein, taucht auch hier die Spitze der Bürette in die Lösung und lässt Hydrosulfit so lange zufliessen, bis nur mehr eine schwachblaue Färbung zu sehen ist. Alsdann hebt man die Spitze etwas aus der Flüssigkeit heraus und setzt Tropfen um Tropfen zu unter leichtem Umschwenken, bis gerade die blaue Farbe verschwindet. Zur Sicherheit empfiehlt es sich immer 2 Titrationen zu machen, um sich zu überzeugen, dass man richtig titrirt hat.

Findet man z. B., dass

100	cc.	der chemisch reinen Indigolösung (1 gr. krystallisirter Indigo im Liter)
8,4	»	Hydrosulfit und
100	»	vom Indigo-Gebrauchs-Typ
8,35	»	Hydrosulfit verbrauchen, so nimmt man
8,4	»	als Grundlage an und setzt sie als
0,1	gr.	Indigo entsprechend.

Dann ist:

$$8{,}4 : 8{,}25 = 0{,}1 : X$$

$$X = \frac{0{,}1 \cdot 8{,}35}{8{,}4} \text{ gr. Indigo}$$

$$X = 0{,}994 \text{ gr. Indigo.}$$

d. h. der Indigo-Gebrauchs-Typ ist 99,4 %ig.

Allgemein gilt:

wenn *a*	cc.	Hydrosulfit notwendig sind um
100	»	der 0,1 %igen Indigolösung zu entfärben und
b	»	um
100	»	einer anderen Indigo-Probe, so ist

$$a : b = 0{,}1 : X$$

$$X = \frac{0{,}1 \cdot b}{a} \text{ gr. Indigo.}$$

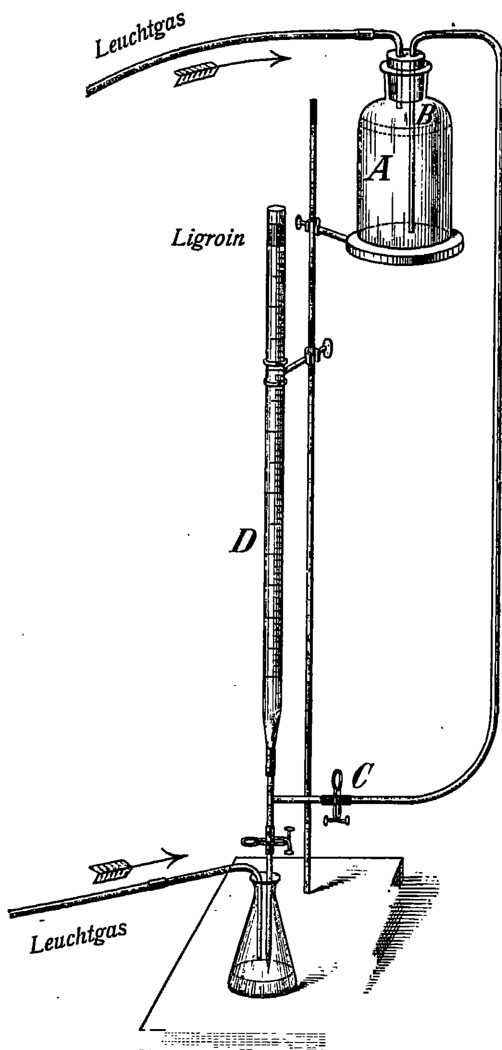


Fig. 1.

Wenn man genau 1 gr. Indigo abgewogen hat, so giebt X · 100 direkt den Prozentgehalt an.

Zur Darstellung einer Normalindigolösung (0,1 gr. Indigo in 100 cc.) wiegt man 10,06 gr. des 99,4 %igen Indigo-Gebrauchs-Typs ab, sulfirt ihn, giesst in Wasser und verdünnt genau auf 10 Liter. Man bewahrt die Lösung vor Licht geschützt in schwarz angestrichenen Flaschen auf. Diese Lösung enthält also genau 0,1 gr. Indigo in 100 cc. und mit ihr werden alle zu analysirenden Indigosorten verglichen.

Unbedingt notwendig ist es, bei der Veränderlichkeit des Hydrosulfits, dass dieses vor und nach jeder neuen Titration auf die Normalindigolösung eingestellt wird. Um immer mit denselben Cubiccentimetern der Bürette zu titriren, füllt man bei jeder neuen Titration auf 0 auf, wodurch man sich von etwaigen Fehlern in der Einteilung der Bürette unabhängig macht. Bei sehr unreinen Indigosorten macht man 3—4 Titrationen hinter einander und nimmt das Mittel aus den abgelesenen Zahlen. Bei einiger Übung findet man jedoch stets übereinstimmende Werte. Es bleibt je nach der Reinheit des Indigos nach der Titration eine hellgelbliche bis bräunliche Flüssigkeit; sehr unreine Sorten geben stark gefärbte Lösungen.

Ist die Hydrosulfitlösung länger als 1 Tag in der Bürette unbenutzt gewesen, dann lässt man sie auslaufen und füllt sie frisch, da das Hydrosulfit durch die Schlauchverbindungen leicht Sauerstoff absorbiren kann und schlechter wird, während die Lösung in der mit Leuchtgas gefüllten Reserveflasche mehrere Tage lang ihren Titer unverändert behält.

Indigorot wird erst dann entfärbt, wenn alles Blau reduzirt ist, man erhält also auch für Indigblau bei Gegenwart von Indigrot richtige Zahlen.

Durch Hydrosulfit entfärbtes Indigrot kann man durch Zusatz von einer entsprechenden Menge Indigblaulösung wieder oxydiren; die entfärbte Indigrotlösung wird rot und Indigblau verschwindet.

Beispiele.

	Hydrosulfit	
Krystallisirter Indigo-Urtyp	100 %	gesetzt
Sublimirter Indigo	99,6 »	titrirt
5 mal raff. Pflanzenindigo	96 »	(!)
Raffinirter Indigo rein B. A. S. F.	99,5 »	
Pflanzen-Raffinade	92,5 »	
Naturindigo verschiedenster Herkunft:		
Bengal-Indigo	65,3 »	
Guatemala-	48,6 »	
Bengal-	56 »	
Java-	74 »	
Geringer ostindischer	37,2 »	
Oudh-	55,8 »	

Im allgemeinen findet man durch Titration mit Permanganat bei unreinem, besonders bei Pflanzenindigo, im Vergleiche zur Titration mit Hydrosulfit, zu hohe Zahlen, was bei der Empfindlichkeit des Permanganats und der Anwesenheit leicht oxydirbarer Substanzen im Naturindigo nicht zu verwundern ist.

Titration von Indigrot und indigrothaltigen Indigosorten.

Das Hydrosulfit eignet sich auch zur Titration des Indigrots. Wässrige Lösungen von Indigro sulfosäure werden durch Hydrosulfit entfärbt. Als Vergleichsindigo benützt man ebenfalls obige 0,1 %ige Normalindigolösung, da Indigblau und Indigrot das gleiche Molekulargewicht haben.

Man titrirt ebenso wie oben bei Indigo angegeben wurde.

Befindet sich Indigblau und Indigrot neben einander in Lösung z. B. bei Java-Indigo, so wird durch Hydrosulfit zuerst das Blau reduzirt, zuletzt das Rot. Das Ende der Titration für Blau erkennt man an dem Farbenübergange von Blau in Violett. Man darf auf Blau nicht so lange titriren, bis reines Rot entsteht, sonst bekommt man falsche Zahlen für Blau, sondern nur gerade so weit, dass die Flüssigkeit im auffallenden Lichte violett, und

im durchfallenden rot erscheint, dann liest man die cc. für Blau ab und titrirt nun bis zum Verschwinden von Rot und liest wieder ab. Die Differenz der beiden abgelesenen Zahlen entspricht dem vorhandenen Indigrot.

Java-Indigo (1 gr. im Liter) ergab	65,4 %	Indigblau
	5,2 »	Indigrot
Ein anderer Java-Indigo	76,9 »	Indigblau
	6,6 »	Indigrot

d) Indigo-Analyse durch Extraktion.

Das beste Lösungsmittel für Indigo ist siedender Eisessig (zuerst vorgeschlagen von *W. Lenz 1887, Ztschr. f. anal. Chemie 26, 535)*; eine Bestimmung des Indigotins in Rohsorten konnte indessen bis jetzt auf diesem Wege in zufriedenstellender Weise nicht erreicht werden, da sich neben dem Blau auch die Begleitkörper reichlich im Eisessig lösen und beim Verdünnen und Abkühlen mit jenem zugleich ganz oder teilweise ausfallen.

Die Methode ist aber sehr brauchbar für die Bestimmung des Indigos auf der animalischen und vegetabilischen Faser (Mitteilung von *Jaubert,* ausführliche Bearbeitungen des Verfahrens von *Scheurer* und *Brylinski, Bull. de Mulh. 1898, S. 33, 192, 287* und *Binz* und *Rung, Ztschr. f. angew. Chemie 1898, Heft 39).*

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei Wollfärbungen; Wolle wird vom Eisessig nur sehr wenig angegriffen. Man arbeitet zweckmässig wie folgt:

Ca. 25 gr. indigblaue Wolle werden im *Soxhlet*'schen Apparate so lange extrahirt, bis der Indigo vollkommen abgezogen ist. Die Arbeit darf nicht unterbrochen werden, da sonst der Indigo auf der Wolle krystallisirt und sich dann nur schwer wieder löst. Für dunkle Färbungen braucht man 12 Stunden. Die erhaltene Lösung, in welcher sich der Indigo zum grössten Teile schon ausgeschieden hat, wird abgekühlt, bis der Eisessig gefriert, und dann langsam wieder aufgethaut. Man filtrirt den Indigo auf einem gewogenen Filter ab und wäscht successive mit wenig Eisessig,

heissem Wasser, heisser, verdünnter Salzsäure und wieder mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nach. Trocknen bei 100° C. und wägen.

Schwieriger gestaltet sich das Verfahren, wenn vegetabilische Fasern in Frage kommen. Von diesen zieht Eisessig stets ab, bei gebleichter Ware weniger, bei ungebleichter mehr, in jedem Falle aber soviel, dass man diesem Verhalten alle Aufmerksamkeit zuwenden muss, wenn man nicht viel zu hohe Zahlen erhalten will.

Der eisessigsaure Extrakt von ungefärbter gebleichter Ware lässt beim Verdünnen einen flockigen Niederschlag ausfallen (wohl Acetyl-Cellulose), der sich fast immer in Äther, zuweilen aber nur in verdünnter, heisser Salzsäure löst. Man muss also zu aller Vorsicht den abfiltrirten Indigo nacheinander mit beiden Lösungsmitteln waschen.

Eine gute Vorschrift ist diese: Etwa 10 gr. gefärbter Stoff werden im *Soxhlet*'schen Apparate mit 150 cc. Eisessig extrahirt, bis alle Farbe abgezogen ist. Nach Beendigung giesst man in 300 cc. Wasser ein, fügt dazu 150—200 cc. Äther und schüttelt in einem Scheidetrichter mehrere Male gut durch. Der Indigo befindet sich in der ätherischen Schicht, die wässrige Essigsäure ist klar, sodass man sie meistens direkt ablaufen lassen kann. Nach dem Filtriren durch ein gewogenes Filter wird zuerst mit Alkohol und Äther (wenig Alkohol, weil er Indigo auflösen kann!) und dann mit heisser, verdünnter Salzsäure gewaschen und schliesslich getrocknet und gewogen.

Liegen Färbungen auf ungebleichter Ware vor, so ist es nötig, zunächst eine Probe der ungefärbten Faser auf ihr Verhalten zu prüfen. Je nach der Beschaffenheit der noch auf der Faser sitzenden Verunreinigungen zieht der Eisessig geringere oder grössere Mengen derselben ab, die beim Verdünnen flockig ausfallen und sich gegen Lösungsmittel verschieden verhalten können. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass ungebleichte Ware schon durch den Färbeprozess, also durch die Wirkung des Alkalis und der Säure, einen Teil der anhaftenden Körper verliert, dass man also zur möglichst genauen Bestimmung des

durch die Extraktion mit Eisessig bedingten Verlustfaktors die ungefärbte Faser zuerst auf einer blinden Küpe dieselben Färbeoperationen durchmachen lassen muss, die die gefärbte überstanden hat. Dann erst kann man mit Eisessig daran gehen und durch direkte Wägung feststellen, wieviel von dem nicht gefärbten Färbegute abgelöst wird.

Die Unterschiede sind häufig beträchtlich:

Ungebleichtes, ungefärbtes Garn verlor bei der direkten Behandlung mit Eisessig . . . . 1,2 %,

nach der Behandlung in einer blinden Vitriolküpe und Säuern nur noch . . . . 0,3 %.

Beides durch direkte Wägung bestimmt; die Differenz ist auf den Verlust in der Küpe zurückzuführen. Der Faktor 0,3 % wurde bei der Bestimmung des Indigos auf der Faser als von dieser herrührend angesehen und in Abzug gebracht.

Wenn die abgezogene Menge des Indigos ausreicht (mindestens 0,1 gr.), ist es unter allen Umständen angezeigt, den Gehalt des Indigos titrimetrisch nach der Hydrosulfit-Methode (S. 26) zu bestimmen. Der Verlustfaktor fällt dann weg und der Indigo wird mit dem ermittelten Gehalte berechnet.

Im Stück gefärbte Baumwollstoffe enthalten bis zu 2,5 %, baumwollene Garne bis 4,5 % und Wollen bis 5 % Indigo.



IV.

Die Indigo-Küpe.

Allgemeines.

Der Indigo ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; um ihn in der Färberei nutzbar zu machen, wird von Alters her ein ganz eigenartiges Verfahren eingeschlagen.

Durch die Einwirkung eines Reduktionsmittels bei Gegenwart eines Alkalis geht das Indigblau in einen ungefärbten, löslichen Körper, das Indigweiss über; die Faser — sowohl die vegetabilische wie auch die animalische — hat zu dem gelösten Indigweiss eine gewisse Verwandtschaft; sie vermag es aus der alkalischen Lösung an sich zu ziehen und sich damit zu beladen. Wird das Färbegut nach dem Herausnehmen aus der Flotte der Luft ausgesetzt, so wandelt der atmosphärische Sauerstoff innerhalb kurzer Zeit durch Oxydation das Indigweiss in Indigblau um, welches sich in der Faser niederschlägt. Eine Indigofärbung kommt demnach in der Weise zu Stande, dass durch Vermittlung von löslichem I n d i g w e i s s in und auf der Faser unlösliches I n d i g b l a u in unendlich feiner Verteilung abgelagert wird; eine organische Verbindung des durch Luftoxydation auf der Faser abgeschiedenen Indigblaus mit dieser scheint im Gegensatz zu dem Verhältnis zwischen Indigweiss und Faser nicht zu bestehen, die Einlagerung kann vielmehr als eine rein mechanische angesehen werden und das Indigblau spielt in der fertigen Färbung die Rolle einer Pigmentfarbe.

Eine Lösung von Indigweiss in Alkali heisst eine Küpe — übertragen von dem Gefässe, der Kufe, in der sich die Färbeflotte befindet — und das Verfahren selbst wird Küpenfärberei genannt.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie spielen sich die Vorgänge nicht immer derartig ab, dass man bei der Umwandlung von einem Körper in einen anderen genau die berechnete und im Gewicht entsprechende Menge des letzteren bekommt; sehr häufig treten Nebenwirkungen auf, so dass ausser dem gewünschten Produkte noch andere entstehen, deren Bildung nicht beabsichtigt war. Der Verlauf solcher Operationen muss daher so geleitet werden, dass unter thunlichstem Ausschlusse von schädlichen Einwirkungen eine möglichst hohe Ausbeute des verlangten Körpers erhalten wird.

Es ist von grosser Wichtigkeit, sich diese Verhältnisse in ihrer Anwendung auf die Indigoküpe zu vergegenwärtigen.

Die verbreitete Annahme, dass die Umwandlung des Indigos in Indigweiss und die Überführung dieses letzteren wieder zurück in den blauen Farbstoff quantitativ vor sich gehe, mit anderen Worten: dass man aus einer Küpe die für den Ansatz verwendete Menge Indigo auch wieder heraus bekommen müsse, ist nicht zutreffend und kann bei Kalkulationen folgenschwere Täuschungen verursachen. Der Indigo ist ein komplizirter Körper und die chemischen Vorgänge bei den einzelnen Methoden des Küpenansatzes sind nach Art und Stärke verschieden, werden also auch je nach den Bedingungen in verschiedener Richtung verlaufen können.

Bei dem Küpen des Indigos werden durch den Reduktionsprozess kleinere oder grössere Mengen des Farbstoffes nicht in Indigweiss, sondern in andere, für die Zwecke der Färberei unbrauchbare Körper umgewandelt, es wird ein Teil des Indigos zerstört. Der Umfang dieser Zerstörung, die einen absoluten Verlust bedeutet, wird durch die beim Küpenansatze verlaufenden chemischen Vorgänge bedingt.

In Anbetracht des hohen Geldwertes des Indigos muss der Färber sein Hauptaugenmerk darauf richten, diese Verluste auf ein unvermeidliches Mindestmaass zu beschränken. Dies geschieht durch Auswahl der geeignetsten Küpenmethode oder, wenn es sich nach der Lage der Dinge um eine bestimmte handelt, durch die genaue Kenntnis der vorteilhaftesten Ansatzbedingungen.

Die Besprechung der Küpenarten in den folgenden Abschnitten soll den Färber bei diesem Bestreben unterstützen und ihm alles Wissenswerte zur Verfügung stellen.

Reduktionsmittel und Alkali.

Die Reduktionsmittel sind entweder

1. mineralisch-chemischer Art, oder es werden
2. organisch-chemische Prozesse angewendet, bei denen gährungerregende Lebewesen eine Rolle spielen.

Lässt man die nicht mehr gebräuchliche Opperment- und Zinnküpe als belanglos bei Seite, so kommen für die Praxis folgende Küpenarten in Betracht:

1. Gruppe:

Vitriolküpe,
Zink-Kalk-Küpe,
Hydrosulfitküpe.

2. Gruppe:

Die Gährungsküpe in ihren verschiedenen Ausführungsformen.

Als Alkali dienen hauptsächlich Natronlauge und Ätzkalk; Ammoniak löst Indigweiss weniger leicht auf, kohlensaure Alkalien besitzen eine noch geringere Lösungskraft und können für sich nur unter gewissen Umständen in der Gährungsküpe wirksam sein.

Das Indigweiss verhält sich wie eine sehr schwache Säure; es bedarf zur Lösung eines gewissen Überschusses von starken Ätzalkalien und wird aus dieser Lösung durch jede Säure wieder ausgefällt. Selbst Kohlensäure bewirkt den Niederschlag, da kohlensaures Natron kaum auf Indigweiss einwirkt, kohlensaurer Kalk aber überhaupt nicht mehr alkalisch ist.

Aus alledem folgt, dass die Küpe stets alkalisch gehalten werden muss; ein Umschlag in die saure Reaktion fällt das Indigweiss aus und entzieht es damit vollständig dem Färbeprozess.

Gefälltes Indigweiss stellt sich als weisse Flocken dar, die zuweilen einen Perlmutterglanz besitzen; beim Liegen an der Luft geht es in Indigblau über und durch Natronlauge oder Kalk kann es sofort in Lösung gebracht werden.

Färbung und Echtheit.

In der Küpe werden alle Arten von vegetabilischer und animalischer Faser gefärbt: Baumwolle, Leinen, Jute, Wolle und Seide. Die Einzelheiten des Färbeprozesses richten sich nach der Beschaffenheit des Färbegutes, wobei sich der grosse Unterschied zwischen der pflanzlichen und tierischen Faser an erster Stelle geltend macht, und nach den speziellen Absichten des Färbers. Im allgemeinen färbt man die vegetabilische Faser auf einer kalten, die animalische auf einer warmen Küpe; Ausnahmen kommen auf beiden Seiten vor. Bei dem Färben von Wolle und Seide muss die Menge des Alkalis sehr genau beachtet und kontrollirt werden, da die genannten Stoffe gegen dieses ungemein empfindlich sind; ein sachgemässes Verfahren vermag indessen alle etwa vorhandenen Schwierigkeiten zu beseitigen. Die oft gehörte Ansicht, dass man Wolle z. B. in der Hydrosulfitküpe nur mit Kalk als Alkali färben dürfe, ist durch nichts gerechtfertigt; bei richtiger Arbeit kann ebenso gut auch Natronlauge dienen, welche vor jenem sogar einige Vorzüge besitzt.

Die vegetabilischen Fasern vertragen viel mehr Alkali als die Wolle, ja, sie fordern es sogar, damit ein gutes Durchfärben und schöne Nüancen erzielt werden.

Die Echtheit des Indigos jeden Ursprunges — also des Pflanzenindigos ebenso, wie des synthetischen oder des Indigo rein B. A. S. F. — ist, wenn auch keine absolute, so doch unter bestimmten Bedingungen eine sehr grosse und ihr verdankt der Farbstoff seine universale, alle Zeiten und Moden überdauernde Anwendung. Sie ist einmal bedingt durch die Eigenschaften des Farbstoffes. Derselbe wird, wie oben schon erwähnt, bei der Färbung als fester Körper in der Faser abgelagert; er ist

unlöslich in Wasser und Seife, in schwachen Säuren und Alkalien, er ist auch in mittleren und dunkeln Nüancen sehr beständig gegen Licht. Dagegen lassen helle Nüancen die Wirkung desselben nach einiger Zeit erkennen und im Wesen der Indigofärbung, die den Farbstoff nicht organisch mit der Faser verbunden, sondern nur mechanisch eingelagert enthält, liegt es, dass die Reibechtheit zu wünschen übrig lässt. Der feste Farbstoff kann teilweise abgerieben werden; wenn aber einmal die auf oder dicht unter der Oberfläche der Fasern befindlichen Partikelchen entfernt sind, so haftet das Übrige nur um so fester und widersteht dann allen Wäschen. Und einen ihm eigentümlichen Vorzug besitzt der Indigo vor allen anderen blauen Farbstoffen: er wäscht sich blau und bleibt blau bis zum Verschwinden der letzten Spur, während alle seine Konkurrenten beim Gebrauche mehr oder weniger eine graue und trübe Nüance bekommen.

Nicht sehr echt ist der Indigo gegen Chlor; durch dieses wie durch die meisten Oxydationsmittel wird er leicht in wenig gefärbtes Isatin übergeführt. Wenn es nötig ist, indigoblaue Ware zu chloren, so muss man, soll nicht ein Teil des Farbstoffes der Zerstörung anheim fallen, sehr vorsichtig verfahren und nur ganz schwache Chlorlösungen anwenden.

Die Eigenschaften des Indigos, welche sein Verhalten nach der günstigen und ungünstigen Richtung bedingen, kann der Färber nicht ändern, wohl aber kann er ihnen beim Färbeprozess in der Weise Rechnung tragen, dass die guten ausgenutzt, die anderen aber in ihrer Wirkung möglichst beschränkt werden. Aus der Betrachtung des Wesens einer Indigofärbung ergiebt sich, dass diese in jeder Beziehung um so echter sein wird, je vollständiger die Lösung des Indigoweiss die ganze Faser, alle minimalen Hohlräume, Öffnungen und Poren derselben durchdrungen und erfüllt hat, je vollkommener also und in je feinerer Form das feste Indigoblau durch die oxydirende Wirkung der Luft in allen Teilen der Faser abgelagert ist. Die Färbung ist weniger echt, wenn der Farbstoff in gröberer Form nur an der Oberfläche sitzt.

Es ist allgemein bekannt, dass man bei rationeller Färberei mit dem Farbgehalte der Küpe über bestimmte, ziemlich eng gezogene Grenzen nicht hinaus gehen darf und dass eine grössere Anzahl von Zügen auf farbschwachen Küpen ein besseres und echteres Blau liefert, als weniger Züge auf farbstärkeren. Der Grund liegt wohl darin, dass der Indigo aus einer schwächeren Lösung langsamer und in feinerer Form abgeschieden wird und, was damit zusammenhängt, dass mehrere, übereinander lagernde feine Schichten des Farbstoffes fester in und auf dem Substrat haften als eine geringere Anzahl, die aus gröberen Partikeln besteht, mögen die Nüancen im übrigen auch völlig gleich sein. Von einer rauhen Oberfläche, wie sie die Faser besitzt, lässt sich ein feines Pulver schwieriger abreiben als ein grobes. Ausserdem kann unter Umständen der Fall eintreten, dass bei dem öfter wiederholten Einbringen in die Küpe der schon auf der Faser sitzende Indigo teilweise wieder gelöst wird und dadurch Gelegenheit erhält, sich in löslicher Form immer von Neuem mit der Faser zu verbinden.

Weniger bekannt und beachtet ist die wichtige Thatsache, dass der Reduktionszustand der Küpe in ganz hervorragender Weise an der Fixirung beteiligt ist.

Es wurde schon erwähnt, dass nachweislich zwischen der Faser und dem Indigweiss eine Verwandtschaft besteht — bei Baumwolle eine geringere als bei Wolle —, die Faser zieht das Indigweiss aus der Küpe an sich und der Höhepunkt der Anziehungskraft scheint durch einen bestimmten Überschuss an Reduktionsmittel, der sowohl bei den einzelnen Küpenmethoden wie auch bei den Indigosorten ein verschiedener ist, bedingt zu sein. Die Wirkung dieses Überschusses ist wohl eine mehrfache.

Einmal verhindert er in allen Fällen eine vorzeitige Oxydation des Indigweiss zu Blau, die bei der Berührung der Küpenflüssigkeit mit der wasser- oder lufterfüllten Faser sehr nahe liegt; das zur Unzeit abgeschiedene Blau kann die Poren des Färbegutes verstopfen, und dadurch das Eindringen der Indigweisslösung erschweren oder verhindern. Unter günstigen Verhältnissen wird die Faser das Indigweiss begierig aufnehmen

und es in allen ihren Teilen organisch festhalten. Durch die Oxydation wird dann überall dort, wohin jenes gedrungen ist, auch festes Indigblau niedergeschlagen und dieses befindet sich vermöge der früheren engen Beziehungen zwischen Faser und Indigweiss an Stellen, wo es äusseren Einflüssen schwer oder nicht zugänglich ist. Je kräftiger also die durch den Reduktionsstand der Küpe beeinflusste Affinität zwischen Faser und Indigweiss war, desto fester und vollkommener wird das Indigblau eingelagert und desto echter ist die Färbung.

Aber auch bei der Vergrünung macht sich ein gewisser Überschuss an Reduktionsmittel in vorteilhafter Weise geltend. Die Einwirkung des Luftsauerstoffes erfolgt viel langsamer, einmal weil das im Innersten der Faser sitzende Indigweiss schwerer erreichbar ist, und dann auch, weil zuerst, ehe die Oxydation zu Blau beginnen kann, das mit dem Färbegute aus der Küpe herausgenommene Reduktionsmittel beseitigt, d. h. oxydirt werden muss. Das Resultat ist in allen Fällen eine langsame Abscheidung des Indigos in ganz feiner Form.

Einen trefflichen Beleg zu diesen Ausführungen bietet das Verhalten der Wolle in der Hydrosulfitküpe. Während bei gutem Reduktionsstande die Wolle nach einer langdauernden Vergrünung selbst in dunkeln Nüancen beim Spülen wenig oder nichts ablässt, fällt unter sonst gleichen Bedingungen bei einem zuwenig von Hydrosulfit nach einer rasch verlaufenen Vergrünung ein grosser Teil der Farbe, oft bis zur Hälfte, wieder ab.

Auf die wichtige Rolle, welche das Alkali in der Küpe spielt, wurde schon früher hingewiesen. Während bei Wolle schon ein geringer Überschuss über die zur Auflösung des Indigoweiss nötige Menge das Auffärben ganz erheblich verlangsamt, ist bei der pflanzlichen Faser im Gegenteil ein gewisser Alkaliüberschuss erforderlich, um im Vereine mit dem Reduktionsmittel die besten Resultate zu liefern.

Es möge noch hervorgehoben werden, dass auch die Beschaffenheit des Färbegutes den Ausfall der Arbeit in hohem Masse beeinflussen kann. So die Vorbehandlung: das Waschen, Auskochen, Bleichen, Entfetten, und nicht weniger die Art der

Verarbeitung. Eine locker gesponnene Faser nimmt das Indigweiss leichter und besser auf als ein fest gedrehter Faden, was nach den vorangehenden Ausführungen ohne weiteres verständlich ist. Der Unterschied tritt z. B. augenfällig zu Tage in dem Verhalten von Baumwollgarn und baumwollener Stückware. Das erstere färbt sich viel leichter und vollständiger durch und lässt beim Spülen weit weniger Indigo abfallen als Stückware, die nach Art ihrer Herstellung aus festeren Fäden besteht. Bei ganz schweren und fest geschlagenen Geweben lässt sich ein einigermaassen befriedigendes Durchfärben überhaupt nur durch besondere Verhältnisse, z. B. durch sehr lang dauernde Züge und Anwendung von Quetschwalzen, erreichen.

Wenn dem Färber in seinem Geschäfte irgend welche Schwierigkeiten oder Anstände vorkommen, ist er wohl manchmal geneigt, die Ursache in den verwendeten Farbstoffen zu suchen; häufig nimmt er sich gar nicht die Mühe zu prüfen, ob seine Arbeitsweise den Eigenschaften des Farbmaterials gerecht wird. Jeder Farbstoff bedarf aber, um voll zur Geltung zu kommen, einer besonderen Behandlung und der intelligente Färber wird seine Hauptaufgabe darin erblicken, mit umfassenden Kenntnissen und ohne Voreingenommenheit das Wesen der Farbstoffe zu erkennen und sie so zu behandeln, dass ihre Eigenschaften in der vorteilhaftesten Weise nutzbar gemacht werden können.

Nirgends ist die Forderung einer der Eigenart des Farbmaterials entsprechenden Behandlung mehr am Platz, als bei der so ungeheuer mannigfaltigen Praxis der Indigofärberei und nirgends ist eine eingehende Sachkenntnis zur kritischen Würdigung der auftretenden Erscheinungen und zum Verständnis ihres ursächlichen Zusammenhanges nötiger als gerade hier. Eine in allen Fällen passende universale Küpenmethode giebt es noch nicht; die Arbeitsweise muss sich vielmehr von Fall zu Fall nach dem angestrebten Zwecke und der Indigosorte richten. Das abweichende Verhalten der verschiedenen Indigosorten kennt aber jeder, der sich längere Zeit mit diesem Farbstoffe beschäftigt hat. Der Sachverständige weiss auch, dass es unsicher und un-

zulässig ist, einige wenige Erfahrungen zu verallgemeinern und dass sehr sorgfältige und vor allen Dingen vergleichende Versuche dazu gehören, um sich über die Bedeutung der in der Küpenfärberei vorkommenden Erscheinungen ein richtiges Urteil zu bilden. Weiter oben ist ausgeführt worden, welche Momente in der Indigofärberei von Belang sein können: Die meisten Klagen über mangelhafte Ergebnisse haben ihren wirklichen Grund in der Unkenntnis der in Wirksamkeit tretenden Verhältnisse und die gegen den Farbstoff vorgebrachten Anschuldigungen betreffen in Wahrheit nicht diesen, sondern die von dem Färber angewendete unzweckmässige Arbeitsweise.

Der Indigo rein B. A. S. F. kann ausnahmslos in jeder Küpe und zu jedem Zwecke mit dem besten Erfolge verwendet werden. Seine Echtheit und sein Fixirungsvermögen ist bei richtiger und zweckentsprechender Behandlung in jeder Hinsicht dem der anderen Indigosorten gleich, die Reinheit seines Farbtones übertrifft alles, was dem Indigofärber bisher zur Verfügung stand.

V.

Die Begleitkörper des Pflanzenindigos.

In jedem Pflanzenindigo des Handels sind neben dem Indigblau — dem Indigotin — noch andere, von der Darstellung herrührende Stoffe mineralischer und organischer Natur enthalten. Ihre Menge ist entsprechend dem schwankenden Gehalte an Indigblau und dem Ursprung der Ware eine sehr verschiedene, die Beschaffenheit und die Eigenschaften der einzelnen Begleitkörper sind aber immer konstant.

Die mineralischen Verunreinigungen (Sand, Silicate, kohlensaurer Kalk) sind gänzlich indifferent und üben nur unter Umständen beim Mahlen des Indigos eine Wirkung im günstigen oder ungünstigen Sinne aus. Mit dem Studium der organischen Begleitkörper des Indigos hat sich zuerst *Berzelius* eingehend befasst, dessen Arbeiten über dieses Thema noch heute allgemein als maassgebend betrachtet werden *(Berz. Jahresber. 7, 256)*. Er isolirte aus dem Rohindigo neben dem Indigotin drei Körper:

1. Indigleim oder -Kleber, löslich in verdünnten Säuren,
2. Indigbraun, löslich in verdünnten Alkalien, mit Kalk eine unlösliche Verbindung gebend,
3. Indigrot oder Indigrubin, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in Alkohol und Eisessig.

Die Trennung der drei Stoffe erfolgt durch successive Behandlung des Rohindigos mit den genannten Lösungsmitteln, entsprechendes Neutralisiren und Ausziehen mit Alkohol in den beiden ersten Fällen, im letzten Falle durch Eindämpfen der alkoholischen oder Ausfällung mittelst Wasser der eisessigsauren Lösung.

Die Mengen, in denen die 3 Körper in den Indigo-Rohsorten enthalten sind, nimmt man etwa wie folgt an:

Indigleim 1—2 %,
Indigbraun 1—3 %,
Indigrot in den ostindischen und guatemalanischen Sorten 1—4 %,
in den javanischen zuweilen bis 15 %.

Indigrot kann ebenfalls auf synthetischem Wege hergestellt werden; dieses synthetische Produkt ist mit dem Pflanzen-Indigorot identisch *(Schunck* und *Marchlewsky, Berl. Ber. 1895, 28, I, 539).*

Von einigen Seiten wird neuerdings den Begleitkörpern des Indigoblaus eine wichtige Rolle zugeschrieben: sie sollen angeblich fixirend und nüancirend wirken und zur Erzielung guter Färberesultate unentbehrlich sein. Insbesondere ist — mit Nachdruck aber ohne Beweise — die Ansicht ausgesprochen worden, dass es ohne Indigorot kein gut auf der Faser fixirtes Indigoblau gebe und dass der Mangel an Indigorot im Indigo rein B. A. S. F. für diesen einen grossen Nachteil bedeuten müsse.

Die Angabe, dass die Begleitkörper des Indigos, besonders das Rot, am Färbeprozesse beteiligt sind, findet sich ohne nähere Begründung in den Werken von älteren und neueren Fachschriftstellern. *Persoz* erwähnt in seinem klassischen Buche *Traité de l'Impression, Paris 1846,* indessen nichts davon — wahrscheinlich auf Grund der später zu erwähnenden wichtigen Arbeit von *Schwarzenberg* und *Schwartz* — und *J. Dépierre* sagt in seiner vortrefflichen Monographie des Indigos ausdrücklich *(Teinture et Impression, Paris 1893, III, S. 233):*

»Von allen genannten und im Indigo enthaltenen Substanzen »ist das Indigotin die einzige, welche für die Färberei nutz»bringend *(utile)* ist.«

Es ist übersehen worden, dass die Streitfrage schon längst durch zwei exakte und übereinstimmende Arbeiten entschieden ist, deren Ergebnisse ein für allemal und unwiderleglich die Fabel von der günstigen Wirkung der Begleitkörper zerstören; wegen der nicht allgemein zugänglichen Stelle ihrer Veröffentlichung

sind diese interessanten und entscheidenden Versuche nicht so gewürdigt worden, wie sie es verdienen.

Die *Sociéte industrielle de Mulhouse* stellte im Jahre 1836 folgende Preisfrage:

»Durch genaue Versuche soll die Rolle festgestellt werden, »welche die neben dem Indigblau im Rohindigo enthaltenen »anderen Körper (*Berzelius'* roter und brauner Körper) bei der »Indigoblau-Färberei der Baumwolle spielen; es soll ermittelt »werden, ob diese Stoffe notwendig oder schädlich sind und ob »der eine oder der andere von ihnen unumgänglich nötig zur »Erzeugung einer echten und lebhaften blauen Farbe ist.«

Ph. Schwarzenberg beantwortete die gestellte Frage in einer ausführlichen Denkschrift, deren Ergebnisse im Auftrage der Gesellschaft von *Gustav Schwartz* geprüft und bestätigt wurden. Die *Société industrielle* verlieh dem Verfasser eine Preismedaille und beschloss, die Abhandlung zugleich mit dem Berichte des genannten Referenten in die Akten aufzunehmen: *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, tome X (1837),* S. 413 und 425.

Beide Forscher behandeln das Thema durchaus auf Grund der *Berzelius*'schen Studien; sie gingen davon aus, die Begleitkörper des Indigos: Indigleim, Indigbraun, Indigrot, jeden für sich, sowie Indigblau ganz rein darzustellen und erreichten dies durch die oben gekennzeichnete Methode von *Berzelius,* die noch heute die allein mögliche und gebräuchliche ist. Die Verfasser stellten umfangreiche Versuchsreihen mit kleinen und mit Betriebsküpen an; zu den mit reinem Indigo beschickten Küpen wurden Zusätze von einem oder mehreren der erwähnten Stoffe gemacht, es wurde auch, um die künstliche Mischung zu vermeiden und die Methode vollständig einwandsfrei zu gestalten, auf geeigneten, mit Rohindigo angesetzten Küpen gearbeitet. Die erhaltenen gefärbten Muster unterlagen dann in verschiedener Weise der Belichtung und der Behandlung mit Seife.

Schwarzenberg und *Schwartz* kamen zu dem Schlusse, dass die Begleitkörper des Indigos weder nützlich noch schädlich, sondern gänzlich indifferent sind und fassen die Resultate ihrer Untersuchung wörtlich wie folgt zusammen:

1. Der grösste Teil des Indigleimes ist in der Küpe gelöst, im Satze bleibt ein kleinerer Teil. Sein Einfluss in der Färberei ist null.

2. Indigbraun bildet mit Kalk eine unlösliche Verbindung; in der Färberei hat es keine Wirkung.

3. Das Indigrot schlägt sich beim Färben zum Teil zugleich mit dem Blau auf der Faser nieder; es vermehrt jedoch weder die Schönheit noch die Echtheit der Nüance und ist zur Erzeugung einer echten und lebhaften blauen Farbe nicht notwendig. In grösseren Mengen kann es die Nüance sogar trüb und unansehnlich machen.

So weit *Schwarzenberg* und *Schwartz.*

Zu demselben Resultate gelangt *J. E. Tulleken* in einer interessanten Studie über den Indigo, die er im Bulletin des Kolonial-Museums zu Haarlem, Nr. 20, April 1899, veröffentlicht. Färbungen von Indigotin ohne und mit Zusätzen der verschiedenen Begleitkörper, besonders mit Rotzusatz, wurden Fachleuten zur Begutachtung vorgelegt.

Der Verfasser sagt S. 65:

»Betreffend die Küpenfärberei kommen die Beurteiler manch-»mal sowohl für Wolle als für Baumwolle zu solchen entgegen-»gesetzten Folgerungen, dass man annehmen kann, dass der »Einfluss von den im Pflanzenindigo neben dem Indigotin vor-»kommenden Stoffen auf die Nüance im allgemeinen so gering »ist, dass es für die Praxis von wenig oder keiner Bedeutung ist, »dass diese Stoffe in den Java-Indigos, sowohl den rotreichen »wie den rotarmen, vorkommen.«

Dass die Begleitkörper nicht fixirend wirken, kann jeder Färber selber inne werden, wenn er neben einander vergleichende Versuche anstellt. Es werden z. B. 2 Stränge Baumwollgarn von gleicher Qualität auf völlig gleiche Weise in je 3—4 Küpen, die mit Pflanzenindigo und Indigo rein B. A. S. F. angesetzt sind, auf dieselbe Farbtiefe dunkelblau gefärbt. Man beginnt mit der Färbung in der schwächsten Küpe und schreitet

zu der stärkeren fort; die sich gegenseitig entsprechenden Küpen der beiden Reihen haben gleichen Farbgehalt. Unterwirft man die erhaltenen Färbungen paarweise Reib- und Seifenproben im gleichen Bade — kalte und kochende Seife mit Zusätzen von Soda und Ätznatron — so ergiebt sich mit voller Sicherheit, dass beide: die Färbung mit Pflanzenindigo und die mit Indigo rein, sich durchaus gleichmässig verhalten. Bei der Chlorprobe dürfen nur ganz schwache Chlorlösungen ($^1/_4{}^0$ Bé) angewendet werden, weil sonst in kürzester Zeit ein Teil des Farbstoffes zerstört wird. Gewaltproben mit stärkeren Lösungen und erhöhter Temperatur sind bei Pflanzenindigo ebenso wie bei Indigo rein B. A. S. F. unverständig und entsprechen weder dem Gebrauche der Praxis noch dem Charakter des Farbstoffes.

In schwachen Chlorlösungen nehmen Pflanzenindigo und Indigo rein in gleichem Grade langsam ab, in starken unterliegen sie ebenso einer raschen Zerstörung.

Quantitative Versuche über die Mengen des von der gefärbten Ware abfallenden Indigos ergaben folgende Zahlen:

A. Färbungen auf ungebleichtem Baumwollgarn in der Vitriolküpe.

Je 3 Küpen wurden in verschiedenen Stärken mit Indigo rein und einem Bengal von 63 % im Gehaltsverhältnis angesetzt. Die Färbung der Stränge erfolgte in je 7 Zügen, mit der schwächsten Küpe beginnend, unter ganz gleichen Verhältnissen.

Gehalt des mit Indigo rein gefärbten Garnes	. . . .	1,5 %	1,6 %
Gehalt des mit Bengal gefärbten Garnes	.	1,5 %	1,7 %
Bei den mit Indigo rein gefärbten Garnen waren	fixirt	96,2 %	96,0 %
	abgefallen . .	3,8 %	4,0 %
Bei den mit Bengal gefärbten	fixirt	96,4 %	96,3 %
	abgefallen . .	3,4 %	3,7 %

B. Färbungen auf gebleichter baumwollener Stückware in der Zink-Kalk-Küpe.

2 Roulettekiipen wurden mit Indigo rein und Bengal 63 % auf einen Gehalt von 0,2 % reinen Farbstoff angesetzt. Färbungen in 2 und 4 Zügen.

Gehalt der gefärbten Ware an Indigotin:

		2 Züge	4 Züge
Mit Indigo rein		0,4 %	0,78 %
Mit Bengal		0,38 %	0,85 %
Bei den mit Indigo rein gefärbten Stoffen			
waren	fixirt	62 %	71 %
	abgefallen	38 %	29 %
Mit Bengal gefärbt			
	fixirt	62 %	72 %
	abgefallen	38 %	28 %

Der beim Säuern abfallende Indigo darf nicht ohne weiteres als reiner Indigo angesehen und als solcher gewogen werden. Bei den mitgeteilten Versuchen wurde er zu 55 % bestimmt und mit diesem Gehalte in Rechnung gestellt.

Die erhaltenen Resultate beweisen abermals, dass sich Indigo rein und Pflanzenindigo bei gleicher Behandlung auch gleich verhalten; vereinzelte Versuche und Beobachtungen ohne Vergleich geben kein Bild und lassen keine richtigen Folgerungen zu.

Indigleim fixirt das Blau ebensowenig wie Indigrot; Indigbraun wird in kalkhaltigen Küpen ausgefällt, in ätznatronhaltigen ist es löslich und verschmutzt die Nüance.

Indigrot besitzt bis zu einem gewissen Grade Farbstoffcharakter und muss auch von dieser Seite gewürdigt werden. Es bildet in der Küpe einen Leukokörper entsprechend dem Indigweiss und wird wie dieses durch Luftoxydation teilweise in den unlöslichen Farbstoff zurückverwandelt; beim Vergrünen der gefärbten Ware schlägt es sich mit dem Blau auf der Faser nieder.

Von einigen Seiten ist angegeben worden, dass Indigrot in der Küpe in kurzer Zeit in Blau übergeht *(J. Dépierre, Teint. et Impr. III 232; V. Fasal, Deutsche Färberzeitung 1896, S. 196).* Dies ist bei warmen Küpen richtig. Wolle färbt sich in einer mit reinem Rot angesetzten Hydrosulfitküpe schon am zweiten Tage nicht violett oder gar rot, sondern mit einer stumpfen blauen Nüance. Der Farbstoff wird von heissem Eisessig nicht rot, sondern blau von der Faser abgezogen. Die Hauptmenge des Indigorots wird indessen bei der Reduktion zerstört, sodass nur ein kleiner Teil desselben als Blau zur Wirkung kommt. Neben dem Blau bilden sich aus dem Rot sehr rasch gelbbraune Körper, welche die Nüance der Färbung ungünstig beeinflussen. In der kalten Küpe für Baumwolle tritt diese Umlagerung nicht oder nur in ganz geringem Maasse ein; man färbt aus ihr kein Blau, aber noch viel weniger, wie oft geglaubt wird, ein Rot. Indigorot giebt vielmehr auf Baumwolle kalt gefärbt trübe, rötlich- oder bläulich-grauviolette Nüancen, die sehr wenig beständig gegen Wäsche sind. Synthetisches Rot und Pflanzenrot verhalten sich übereinstimmend.

Es ist also ganz unrichtig, die Ursache des gesuchten Rotstiches in dem Indigorot zu suchen oder gar, wie es von sonst gut unterrichteter Seite geschehen ist, den Rotgehalt an dem feurig-violetten Äussern einer Indigosorte erkennen zu wollen. Der Rotstich der Nüance wird durch die — wahrscheinlich krystallinische — Form verursacht, in der sich das Indigblau in der Faser ablagert und diese Form hängt wieder von den Manipulationen beim Färben ab: von den Küpen, vom Säuern, von der Temperatur und von einer event. Nachbehandlung, z. B. durch Dämpfen. Der rotfreie »Indigo rein« färbt rotstichiger als ein Pflanzenindigo, weil er als reiner Farbstoff sich ohne trübende Beimengungen in der geeigneten Gestalt abscheiden kann. Das Äussere einer Sorte wird lediglich von der Reinheit und der Beschaffenheit des Indigblaus bedingt.

Nur als Sulfosäure im sauren Bade auf Wolle gefärbt, liefert Indigorot wirklich rotviolette Nüancen. Diese Eigenschaft ist

aber bei den Extrakt- und Carminsorten nichts weniger als erwünscht, so dass, wie jeder Fabrikant von Indigopräparaten weiss, die stark rothaltigen javanischen Sorten für diese Fabrikation nicht brauchbar sind.

Der schmutzig violette oder stumpfblaue Küpenton des Indigorots macht sich bei den Indigomarken, die nur wenig von dieser Beimengung enthalten, überhaupt nicht geltend; die eintretende Trübung wird durch die anderen Verunreinigungen verursacht, so bei allen ostindischen und guatemalanischen Sorten. Ist mehr Rot vorhanden, wie in einigen javanischen Indigoarten (5—15 %), so ist eine geringe Wirkung zu beobachten: Der Farbton wird — wie schon *Schwarzenberg* und *Schwartz* ganz richtig festgestellt haben — trüb und schmutzig, so dass für die Färberei nicht nur nichts gewonnen ist, sondern sogar ein Nachteil erwächst.

In keinem Falle, das kann nicht bestimmt genug wiederholt werden, färbt Indigorot in der Küpe rot oder verursacht den Rotstich. Im Gegenteil: es beeinträchtigt die Nüance und seine Abwesenheit im Indigo rein B. A. S. F. bedeutet für diesen einen unbestreitbaren Vorteil.

Seit einigen Jahren enthalten manche javanische Indigosorten ausser den genannten Begleitkörpern noch unbestimmbare, sehr störende Verunreinigungen, über die viele Klagen laut werden. Dieser Schmutz erschwert die Beurteilung beim Einkauf in hohem Maasse, beeinflusst die Nüance bis zur Unbrauchbarkeit und veranlasst rasche Gährung des nass gemahlenen Indigos. — Eine interessante Vermutung stellen *Binz* und *Rung* gelegentlich ihrer Studien über die Ausnutzung des Indigos in der Zinkstaubküpe auf *(Zeitschr. für angewandte Chemie 1899, Heft 22, S. 520).* Sie sagen:

»Die Grösse der Verluste scheint also im Zusammenhang zu »stehen mit dem Gehalte des Rohindigos an Verunreinigungen; »diese selber oder ihre durch Zinkstaubwirkung entstandenen »Umsetzungsprodukte können vermutlich eine zerstörende Wirkung »auf den verküpten Farbstoff ausüben. Ist unsere Deutung die »richtige, dann müsste reines Indigotin ausgiebiger sein als Roh»indigo.«

Die Praxis scheint diese Vermutung zu bestätigen: häufig erweist sich Indigo rein B. A. S. F., bezogen auf den Gehalt an reinem Indigblau (Indigotin), viel ergiebiger als eine Rohsorte.

Im vorhergehenden Abschnitt ist ausführlich besprochen worden, welche Verhältnisse bei der Küpenfärberei von Bedeutung sind und von welchen Faktoren ein gutes Resultat abhängt; es ist unnötig, nochmals darauf zurückzukommen. Nicht eine Wirkung der Begleitkörper des Pflanzenindigos ist es, die eine echte und schöne Färbung bedingt, auch nicht die Verwendung dieser oder jener Handelsmarke: Bengal, Oudh, Java, oder welche es sein mag. Indigo ist immer Indigo mit allen ihm innewohnenden Eigenschaften und die Abwesenheit von Stoffen, die nicht Indigo sind, kann für den Färbeprozess nur ein Vorteil sein. Das Geheimnis eines sicheren Erfolges lässt sich vielmehr in wenige Worte zusammenfassen:

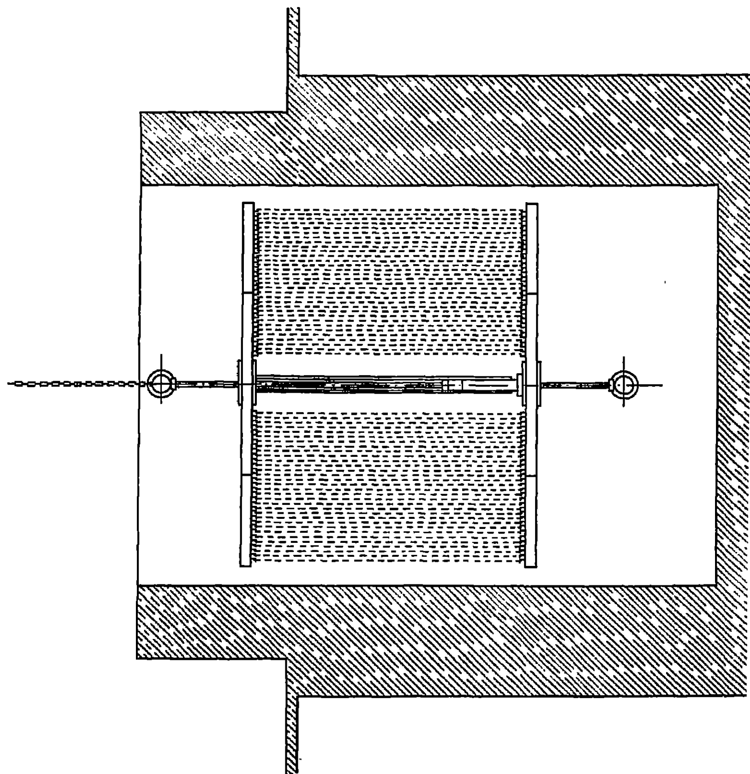
Sachgemässe Behandlung des Indigos beim Ansatz, guter Küpenstand, richtige Führung!

VI.

Das Färben der vegetabilischen Faser, speziell der Baumwolle, in der Indigoküpe.

Die Baumwolle wird in jedem Zustande der Verarbeitung in der Küpe gefärbt: als lose Baumwolle, in Bobinen, als Cops und Kreuzspulen, am meisten als Garn und fertige Stückware. Als Küpenarten für die vegetabilische Faser sind die Eisenvitriol-Kalk-, die Zinkstaub-Kalk- und die Hydrosulfitküpe in Gebrauch, die meistens kalt angewendet werden.

Lose Baumwolle, Cops und Kreuzspulen können nur auf besonderen Apparaten gefärbt werden; zum Ansatz dient die Hydrosulfitküpe oder eine Kombination dieser mit der Zink-Kalk-Küpe. Das Färben des Garnes geschieht mit der Hand auf der Vitriol- oder der Zink-Küpe. Die Garnküpen, aus Eisen, Holz oder Cement hergestellt, rund oder viereckig, mit einem Fassungsraume von ca. 800—1000 Liter, sind schmal und tief, z. B. 80 × 65 cm. breit und lang und 160 cm. tief. In einer gut eingerichteten Garnfärberei ist stets eine grössere Anzahl derartiger Küpen vorhanden. Sie werden meistens nicht weiter mit Indigo gespeist, sondern der anfängliche Ansatz wird bis zur Erschöpfung in der Weise abgeblaut, dass man immer mit dem weissen Garne in die schwächste Küpe eingeht und zu den stärkeren vorschreitet. Für Stückware wird entweder die Tauchküpe benutzt, in welche die Tücher, auf Rahmen oder Sternreifen gespannt, eingetaucht werden; oder man bedient sich des unter dem Namen Roulette- oder Continueküpe bekannten Apparates, in welchem vermittelst Rollenführung die Stoffe durch



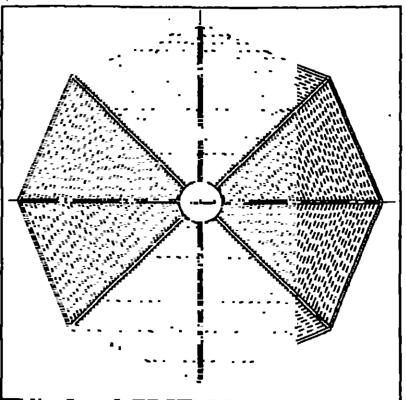
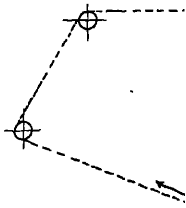
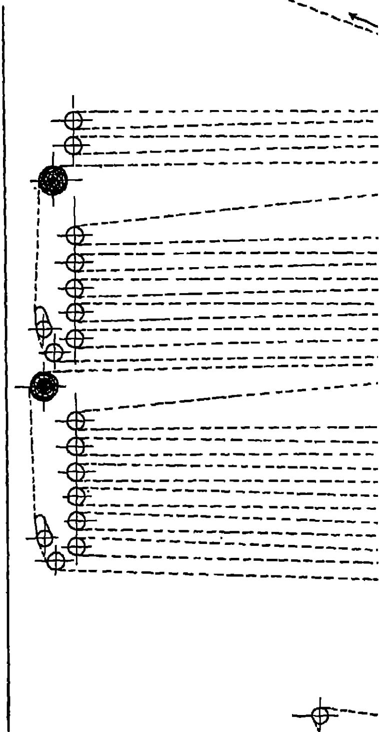
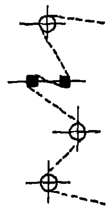


Fig. 2. Küpensenker *C. G. Hauboldt jr.*, Chemnitz.







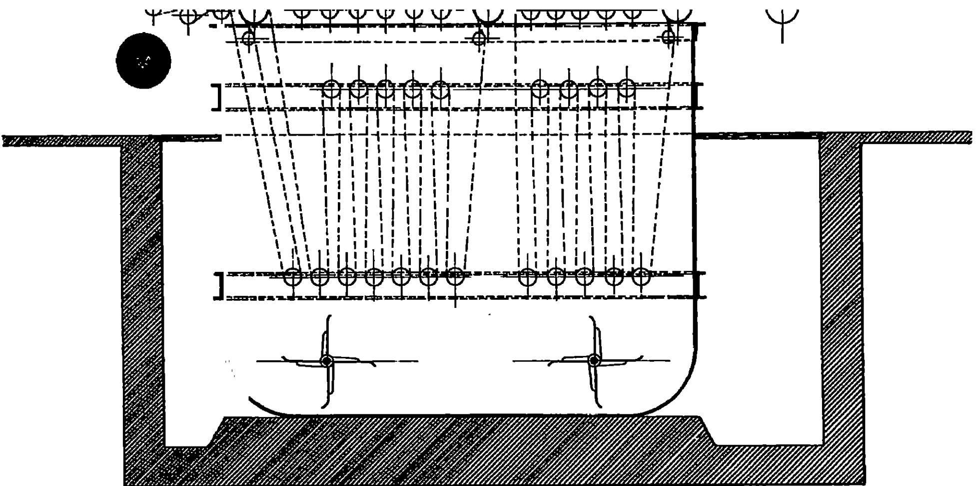
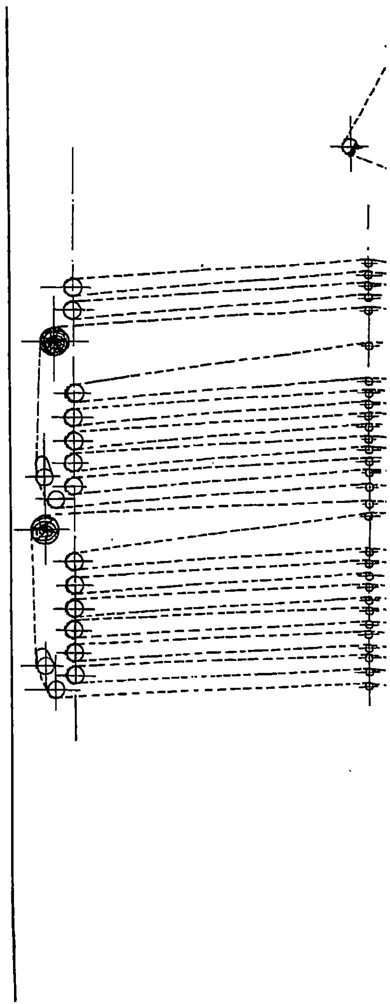


Fig. 3. Roulette-Küpe für den Zink-Kalk-Ansatz (*C. G. Hauboldt jr.*, Chemnitz).





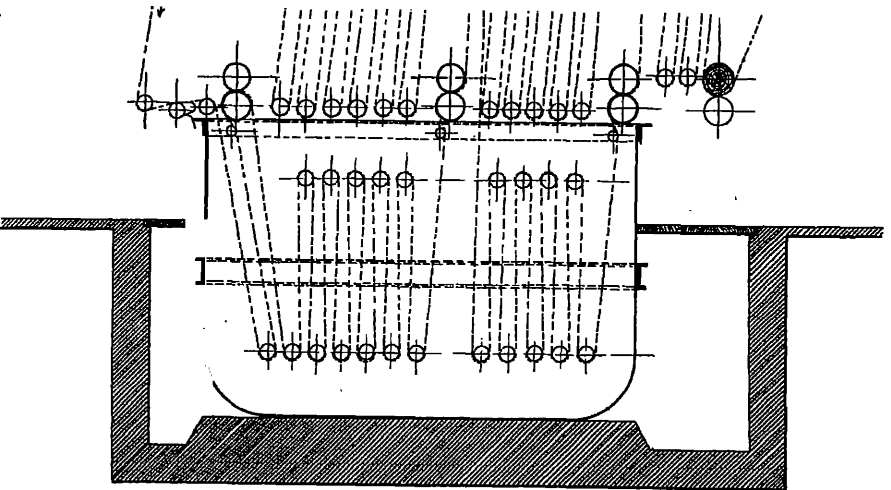


Fig. 4. Roulette-Küpe für den Hydrosulfitansatz (*C. G. Hauboldt jr.*, Chemnitz).

die Küpenflüssigkeit hindurch gezogen werden. Die Tauchküpe, welche langsamer arbeitet, ist in erster Linie für dickere Stoffe geeignet (Schürzenstoffe, Moleskins, Leinen, Halbleinen etc.), welche längere Zeit in der Flotte verweilen müssen; dann aber auch ganz besonders für den sogenannten Reservageartikel (Baumwolle, Leinen und Halbleinen), dessen aufgedruckter Schutzpapp durch das Gleiten über die Rollen abgerieben werden würde. Die Grösse einer solchen Tauchküpe von runder oder viereckiger Gestalt ist ca. 2—4 cbm.; man nimmt für sie den Vitriol- oder den Zink-Kalk-Ansatz. Abbildung No. 2 zeigt einen Sternreif oder Küpensenker, wie er für die Färberei auf der Tauch-Küpe dient: ein 6—8 armiges Gestell, auf welches durch Häkchen der Stoff in einer engen Spirale aufgespannt wird. Der Abstand der Arme ist durch eine an der Achse angebrachte Schraube verstellbar, so dass der Stoff immer gespannt bleibt und sich in seinen Windungen nicht berührt.

Die Roulette- oder Continueküpen, für Kattune, Cretonnes, Satins, Flanelle etc. geeignet, sind viel leistungsfähiger und in fast allen Kattunfabriken und Stückfärbereien in Gebrauch. Die Grösse einer zweiteilig gebauten Rouletteküpe ist ca. 3—8 cbm., geht aber zuweilen bis 13 cbm. Diese Küpen werden fortlaufend mit Indigo gespeist und längere Zeit geführt; als Ansatz ist Zink-Kalk oder Hydrosulfit-Natron gebräuchlich. Die Tafeln No. 3 und 4 geben Abbildungen der Roulette- oder Continueküpe, deren Einrichtung ohne weiteres verständlich ist. Die Vergrünungsbahn des Stoffes liegt der Raumersparnis wegen über der Küpe, kann aber auch hinter dieser angeordnet werden.*)

Empfehlenswerte Bezugsquellen für Roulette-Küpen und Sternreifen sind die Firmen *C. H. Weisbach* und *C. G. Hauboldt jr.*, beide in *Chemnitz*.

Über das Färben der Baumwolle auf der Gährungsküpe siehe Seite 93.

---

*) Rouletteküpen sollten stets mit Konoiden-Antrieb für veränderliche Geschwindigkeit gebaut werden.

Einzelheiten der Färberei.

Die Art des Färbeverfahrens muss sich nach den speziellen Zwecken des Färbers, nach den vorhandenen Hilfsmitteln und nach den lokalen Verhältnissen richten. Allgemein giltige Regeln lassen sich nicht geben, ein und derselbe Zweck kann häufig auf verschiedenen Wegen erreicht werden und die Ermittelung des geeignetsten Verfahrens bleibt von Fall zu Fall dem Urteil des sachverständigen Färbers überlassen.

Im vorigen Abschnitt wurde schon gesagt, dass der Indigo, gleichviel welcher Provenienz und welcher Gattung, bestimmte, ihm unveränderlich anhaftende Eigenschaften hat, dass aber im übrigen die Handhabung des Färbeprozesses mehr als bei jedem anderen Farbstoffe den Ausfall der Arbeit bedingt.

Die genauen Verhältnisse der verschiedenen Küpenarten werden in den folgenden Abschnitten behandelt, wir beschränken uns hier darauf, einige Einzelheiten zu besprechen, die sich mehr oder minder bei jedem Ansatze wiederholen und von der Art desselben nicht abhängig sind. Eine gute Küpenführung ist selbstverständlich überall unerlässliche Vorbedingung.

Das Egalisiren der Garnfärbungen hängt in erster Linie von der Anzahl der Züge und dem richtigen Abdrehen ab, welch' letzteres die anhaftende Flotte zum grössten Teile entfernt und die im Strange zurückbleibende gleichmässig verteilt. Ob die Färbungen auf der Vitriol- oder der Zink-Kalk-Küpe hergestellt werden, macht — wenn sonst gut gearbeitet wird — hinsichtlich der Echtheit der Nüance und der Gleichmässigkeit etc. keinen Unterschied aus. Stückware wird auf der Roulettekiüpe nie ganz durchgefärbt. Um ein besseres Durchfärben zu erreichen, muss man auf der Tauchküpe mit langdauernden Zügen arbeiten. Schwierig ist das Färben von Cops, welches zur Erreichung von gleichmässigen, nicht abrussenden Nüancen guter Apparate und einer richtig stehenden Küpe bedarf. Gegen Alkalien ist die Baumwoll- und Leinenfaser, unter Einhaltung ziemlich weiter Grenzen nach oben und unten, weit weniger empfindlich als die Wolle. Eine gewisse Menge Alkali ist zur Erzielung von schönen

Nüancen nötig; zu wenig Alkali giebt trübe Farbtöne, zu viel verhindert teilweise das Auffärben und verursacht Unegalitäten. Die mercerisirte Faser färbt sich in der Küpe gut und sehr intensiv mit rotstichiger, reiner Nüance, doch lässt unter Umständen sowohl das Durchfärben wie auch die Gleichmässigkeit viel zu wünschen übrig. Feuchte Hitze verändert die Nüance des Indigos nach Rot hin. So kann man durch Dämpfen schöne violette und kupfernde Nüancen auf Stückware und Garnen erzielen. Dieser Rotstich ist indessen in der Wäsche ebensowenig beständig wie der durch Calandern oder Mangeln auf Stückware erzeugte. Die Baumwolle verhält sich in diesem Falle anders als die in der Küpe gefärbte Wolle, die durch Behandeln in heissem Wasser, event. mit einem geringen Zusatz von Säure, ganz wesentlich an Lebhaftigkeit gewinnt und diese feurige Nüance auch nach dem Walken beibehält.

Um nachzuweisen, ob eine vegetabilische Faser mit Indigo gefärbt ist, bedient man sich der einfachen, überall auszuführenden Tellerprobe: einige Fäden oder ein Streifchen des Gewebes werden angezündet und auf einen schräg gehaltenen weissen Porzellanteller gelegt. Der Indigo giebt stets einen blauen oder grünblauen Fleck, der je nach der Tiefe der untersuchten Nüance mehr oder weniger dunkel ist. Kein anderer Farbstoff hat diese Eigenschaft, das Erscheinen des blauen Flecks zeigt stets mit Sicherheit Indigo an.

Um die Ausgiebigkeit eines Indigos im Vergleich zu einem anderen zu prüfen — ohne Vergleich sind derartige Versuche, mögen sie die Ausgiebigkeit, die Nüance, die Echtheit oder sonst eine Eigenschaft betreffen, gänzlich wertlos — führt man die betreffenden Küpen unter gleichmässiger Behandlung eine Zeit lang bis zur Erschöpfung. Hierbei ist allerdings eine ganz exakte und sachverständige Arbeit die erste unerlässliche Bedingung; aus den ersten Zügen auf einer Küpe kann nicht mit Sicherheit ein Schluss auf die Beschaffenheit des Indigos gezogen werden. Derartige Versuche sollen bei richtiger Leitung eine gleichmässige Abnahme, bezw. bei Speisung der Küpe wieder eine entsprechende gleichmässige Zunahme der Ausgiebigkeit der Flotte zeigen;

plötzliche grosse Unterschiede in der Ausgiebigkeit oder der Nüance lassen stets mit Sicherheit auf einen Fehler der Küpenführung schliessen.

Jede Baumwollfärbung, die in einer kalkhaltigen Küpe hergestellt ist, wird nach dem Färben und Vergrünen gesäuert und gespült; wurde als Alkali Natronlauge angewendet, z. B. in der Hydrosulfit-Natronküpe, so genügt einfaches Spülen mit kaltem Wasser. Bei dieser Prozedur fällt stets Indigo ab; derselbe rührt von der Küpenflüssigkeit her, die mit dem Färbegute aus der Küpe herausgenommen wird. Die Menge des abfallenden Indigos richtet sich daher in erster Linie nach dem Farbgehalt der Küpe und dann nach der Qualität des Färbegutes. Färbungen in farbschwachen Küpen lassen weniger abfallen, als solche in farbstarken, und lockere Fäden, z. B. in Garnen, halten den Farbstoff der Küpe fester als festgeschlagene Gewebe. Ausserdem scheint auch der Grad der Bleichung der Baumwollfaser in der Weise eine Rolle zu spielen, dass ungebleichter Stoff in einem gewissen Zustand den Indigo besser fixirt, als gebleichter. In welch' hervorragendem Maasse ferner der Stand der Küpe die Fixirung des Indigos beeinflusst, wurde schon im vorangehenden Abschnitt ausgeführt. Allgemein giltige Zahlen lassen sich daher nicht angeben. Man kann als Durchschnitt folgende Verhältnisse annehmen; der abfallende Indigo ist dabei in Prozenten der Gesamtmenge desjenigen Farbstoffes ausgedrückt, welchen das Färbegut beim Verlassen der Küpe aus dieser mit sich nimmt.

Bei Färbungen auf ungebleichten Garnen fallen je nach der Nüance 4—12 % ab; von gebleichten Stoffen, wie solche in der Kattunbranche verarbeitet werden (Cretonnes, Satins, Flanelle etc.), 12—24 %.

Beim Färben auf farbstarken Küpen kann sich die Menge des Abfalls bis gegen 40 % steigern; das Verhältnis stellt sich am ungünstigsten, wenn hellere und mittlere Nüancen in wenigen Zügen auf farbstarken Küpen gefärbt werden (Abfall bis zu 40 % der Gesamt-Indigomenge), am günstigsten bei dunkeln Nüancen in möglichst vielen Zügen auf farbschwachen Küpen (10—12 %).

Die Folgerungen hieraus ergeben sich von selber:

1. Die Küpen sollen nicht unnötig stark angesetzt und gehalten werden:

   0,2—0,3 %, also in 1000 Liter Flotte 2—3 Ko. Indigo rein in Pulver oder 10—15 Ko. Indigo rein in Teig 20 %, ist als Maximum zu betrachten;

2. die Stärke der Küpe wird nach der gewünschten Nüance gewählt und man giebt so viel Züge, wie die Verhältnisse gestatten.

Bei einem rationellen Betriebe wird der abfallende Indigo stets durch geeignete Vorrichtungen (Klärbassins, Reservoirs und Filterpressen) gesammelt und wieder verwendet werden; die Menge des Abfalls lohnt die Auslagen dafür reichlich. Der wiedergewonnene Indigo ist durch Fasern und sonstige Fremdkörper stark verunreinigt, sein Gehalt beträgt, je nach den Umständen, nicht mehr als 45—65 %; zweckmässig setzt man ihn in kleinen Mengen dem frischen Farbstoffe zu.*)

Schon seit langer Zeit ist versucht worden, durch Vorbehandlung des Färbegutes die Verwandtschaft der vegetabilischen Faser zum Indigweiss zu erhöhen und dadurch die Aufnahmefähigkeit und die fixirende Kraft der ersteren möglichst zu steigern. Die Präparation der Gewebe mit Kupfersalzen (Blaustein), die etwas derartiges anstrebt, wurde zuerst von *D. Köchlin* vorgeschlagen und im grossen angewendet. *Persoz* bespricht dieses Verfahren eingehend in seinem Lehrbuche *Traité de l'impression III, S. 26.*

Wir haben gefunden, dass Proteïnkörper (Gelatine, Leim, Albumin, Kaseïn etc.) einen sehr bemerkenswerten Effekt bei der Färbung vegetabilischer Fasern ausüben. Der geeignetste Körper der Gruppe ist der gewöhnliche Knochenleim, der auch für die Appretur Anwendung findet. Wir empfehlen denselben in erster Linie für die Färbung von Stückware in der Zink-Kalk- und Hydrosulfit-Küpe; er giebt sehr schöne, rot-

*) Zur Gehaltsbestimmung des Abfall-Indigos ist die titrimetrische Hydrosulfit-Methode zu empfehlen. Die Permanganat-Titration kann nicht angewendet werden.

stichige, feurige Nüancen, wie solche ohne Anwendung von Leim nicht erhalten werden können, und wirkt ausserdem kräftig fixirend.

Die Arbeitsweise ist sehr einfach:

Die Stücke werden wie gebräuchlich vorbereitet und in einer Leimlösung, welche auf 100 Liter Wasser $^1/_4$ — $^1/_2$ Ko. Leim gelöst enthält, präparirt. Man quetscht ab (z. B. auf einer Klotzmaschine) und geht trocken in die Küpe ein. Vor dem Färben getrocknete Ware giebt eher bessere Resultate als feuchte; für Dunkelblau erscheinen 3 Züge Leimfärbung bei schönerer, rötlicherer Nüance einer gewöhnlichen 4-Zug-Färbung gleichwertig. Das Blau kann nach dem üblichen Verfahren geätzt werden.

Nimmt man mit Leim präparirten und nicht präparirten Stoff unmittelbar nacheinander ein oder mehrere Male durch dieselbe Küpe, so zeigt sich beim Vergleiche der erhaltenen Färbungen die vorteilhafte Wirkung des Leimes sehr deutlich.

Der Leim kann auch der Küpe zugesetzt werden; man rechnet ungefähr 20—30 % Leim vom Gewichte des zugegebenen reinen, trockenen Indigos (nicht des 20 %igen Teiges!) und verfährt so, dass man jedesmal beim Zusatze der Stammküpe, deren Gehalt an Indigo bekannt ist, 20—30 % der Indigomenge an Leim in Form einer 10 %igen wässrigen Lösung zufügt. Zu beachten ist nur, dass der Zusatz der Leimlösung räumlich getrennt von der Stammküpe erfolge, weil bei direkter Vermischung das Alkali der letzteren unter Umständen den Leim koaguliren kann.

Das angegebene Verhältnis des Leimes zum reinen Indigo — sowohl als Präparation wie auch als Küpenzusatz — ist ungefähr als feststehend zu betrachten, insbesondere soll darauf hingewiesen werden, dass ein Zuviel an Leim die Wirkung teilweise oder ganz aufhebt; im übrigen wird jeder Färber leicht herausfinden, welche Anwendungsform des Verfahrens für bestimmte Fälle am geeignetsten ist.

Die fixirende Kraft des Leimes drückt sich anschaulich in der Menge des beim Spülen, bezw. beim Säuern abfallenden Indigos aus. Die Versuche wurden in allen Fällen so angestellt, dass Stücke desselben Stoffes ohne und mit Leimpräparation unmittelbar

nach einander — der nicht präparirte Stoff stets zuerst — durch ein und dieselbe Küpe hindurch genommen wurden; die Leimnüance war unter allen Umständen weit kräftiger, schöner und rotstichiger.

Zur Bestimmung des Indigos auf der Faser diente die auf S. 33 beschriebene Eisessig-Methode.

Die nachfolgende Tabelle bietet noch ein weiteres Interesse, da sie zugleich die Beziehungen der Menge des abfallenden Indigos zur Stärke der Küpe und zu der Anzahl der Züge zeigt; sie illustrirt also auch die auf S. 58 gegebenen Ausführungen.

Alle Färbungen auf gebleichtem Cretonne in der Roulettekūpe.	Abfallender Indigo in Prozenten der gesamten, aus der Küpe herausgenommenen Indigo-Menge.	
A. Hydrosulfit-Natron-Küpe.	Ohne Leim	Mit Leimpräparation
Ältere, abgeblaute Küpe.		
Mittelblau 4 Züge*)	17	13
Dunkelblau 8 »	10	9
Gehalt der Küpe 0,266 %.		
Mittelblau 2 Züge	39	28
Dunkelblau 4 »	24	21
Gehalt der Küpe 0,133 %.		
Mittelblau 4 Züge	31	24
» 4 »	33	27
B. Zink-Kalk-Küpe.		
Gehalt der Küpe 0,2 %.		
Mittelblau 2 Züge	38	33
Dunkelblau 4 »	30	22
Gehalt der Küpe 0,1 %.		
Mittelblau 4 Züge	26	11
Dunkelblau 8 »	20	14

*) Unter einem Zuge ist stets ein einmaliges Eingehen in die Küpe verstanden; eine Passage durch eine 2teilige Roulettekūpe bedeutet demnach 2 Züge.

Weiter zeigt sich die fixirende Eigenschaft des Leimes in der absoluten Menge des Farbstoffes, den der leimpräparirte Stoff in der Küpe aufnimmt. Die Versuche, deren Einzelheiten schon beschrieben wurden, sind dieselben, welche die voranstehenden Zahlen für den abfallenden Indigo lieferten.

A. Hydrosulfit-Natron-Küpe.	Gehalt der fertigen gespülten, bezw. gesäuerten Färbung an Indigo 100 Ko. Ware enthalten:	
Abgeblaute ältere Küpe.	Ohne Leim	Mit Leimpräparation
Mittelblau 4 Züge	1000 gr.	1162 gr.
Dunkelblau 8 »	1760 »	1820 »
Gehalt der Küpe 0,266 %.		
Mittelblau 2 Züge	700 »	930 »
Dunkelblau 4 »	1400 »	1650 »
Gehalt der Küpe 0,133 %.		
Mittelblau 4 Züge	506 »	730 »
B. Zink-Kalk-Küpe.		
Gehalt der Küpe 0,2 %.		
Mittelblau 2 Züge	400 »	440 »
Dunkelblau 4 »	780 »	960 »
Gehalt der Küpe 0,1 %.		
Mittelblau 4 Züge	500 »	690 »
Dunkelblau 8 »	900 »	1160 »

Leimpräparirter Stoff färbt also die Küpe rascher aus und hält den Indigo fester. Dem grösseren Indigogehalt entspricht die dunklere, vollere Nüance.

Häufig wird die Frage gestellt, *was eine bestimmte Indigo-Nüance auf Garn oder Stückware kostet.* Eine solche Frage kann nicht ohne weiteres in allgemein giltiger Weise, sondern nur unter der Voraussetzung gewisser Verhältnisse in bedingter Form beantwortet werden. In den vorhergehenden Abschnitten ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die ganze Art des Färbeverfahrens das Resultat in hohem Maasse beeinflusst. Diese Einzelheiten der Arbeitsweise machen sich selbstverständlich auch bei der Kalkulation in sehr bemerkbarer Weise geltend.

Der Indigoverbrauch für eine Färbung setzt sich zusammen aus

1. dem auf die Faser fixirten Indigo,
2. dem Indigo, der in der Küpe zerstört wird, und
3. dem Indigo, der beim Spülen und Säuern abfällt, also verloren geht, bezw. nicht wiedergewonnen wird.

Der Indigo auf der Faser wird durch Extraktion mittelst Eisessig bestimmt. Die Verluste in der Küpe, die naturgemäss nicht unerheblich schwanken, können durchschnittlich wie folgt angenommen werden:

1. für die Vitriolküpe . .	25 %	von der Menge des auf der Faser sitzenden Indigos.
2. für die Zink-Kalk-Küpe	10 %	
3. für die reine Hydrosulfit-Natron-Küpe	2 %	

Der an einzelnen Stellen gebräuchliche Ansatz: Bisulfit-Zinkstaub-Natronlauge, kann bei längerem Stehen der Stammküpe Verluste von 20—30 % verursachen.

Die beim Spülen abfallende Indigomenge beträgt, wie früher angegeben, bei Garnfärbungen je nach der Nüance 4—12 %, bei Stückware 12—25 %, wonach von Fall zu Fall ein Mittelwert in Rechnung gesetzt werden muss, z. B. für das gebräuchliche Dunkelblau auf Garn 10 %, für Mittel- und Dunkelblau auf Stückware 20 %. Wird der Indigo wieder gewonnen, so ist der Verlust etwa mit einem Viertel bis einem Drittel, also mit ca. 3 %, bezw. bei Stückware mit ca. 5—6 % anzunehmen.

Für die Kosten der Färbung: Materialien, Arbeitslohn, allgemeine Unkosten, werden bei der Hydrosulfit-Küpe 15 %, bei der Zink- und Vitriolküpe 10 % vom Werte des Gesamtindigos gerechnet.

Nach diesen Daten lassen sich die Kosten einer Färbung annähernd ermitteln. Wir wiederholen jedoch ausdrücklich, dass — wie auch aus unseren Ausführungen unzweifelhaft hervorgeht — die einzelnen Posten der Kalkulation nicht konstant, sondern je nach den Verhältnissen ganz bedeutenden Schwankungen unterworfen sind; ein und dieselbe Nüance kann sich daher im Preise ganz verschieden einstellen.



VII.

Die Eisenvitriol-Küpe.

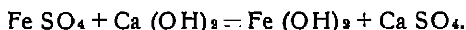
Die Vitriolküpe ist seit Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt.

Vornehmlich wird sie heute in der Strang- und Reservage-Küpenfärberei gebraucht; im Rouletteküpen-Betrieb findet sie sich nur noch vereinzelt; hier ist sie fast ganz von der Zink-Kalk-Küpe bezw. Hydrosulfit-Natronküpe verdrängt.

In der Strangküpenfärberei und beim Färben von Reservagen braucht die Vitriolküpe nur in seltenen Fällen nachgeschärft zu werden; zur richtigen Zeit aufgestossen und der Ruhe überlassen, vermag die Küpe bis zum Abblauen genügend scharf zu stehen.

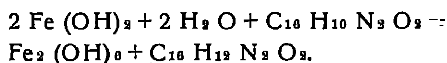
Für Rouletteküpenbetrieb ist sie weniger geeignet; der reichliche Bodensatz bedingt leicht eine Trübung der Küpe, was alsdann die Nüance der Färbung sehr ungünstig beeinflusst. Für die Rouletteküpe ist daher die Zink-Kalk-Küpe bezw. Hydrosulfit-Natronküpe zu bevorzugen.

Als Reduktionsmittel werden Eisenvitriol und gelöschter Kalk benutzt. Der Chemismus des Prozesses ist folgender:



$$Fe\,SO_4 + Ca\,(OH)_2 = Fe\,(OH)_2 + Ca\,SO_4.$$

Der reduzirende Körper ist hierbei das sich bildende Eisenoxydulhydrat, welches Indigo reduzirt, indem es sich selbst zu Eisenoxydhydrat umsetzt.



$$2\,Fe\,(OH)_2 + 2\,H_2O + C_{16}H_{10}N_2O_2 = Fe_2\,(OH)_6 + C_{16}H_{12}N_2O_2.$$

Das auf diese Art gebildete Indigoweiss wird durch den überschüssigen Kalk der Küpe als Calcium-Verbindung in Lösung gehalten.

Die Mengenverhältnisse, in welchen Eisenvitriol und Kalk zur Verwendung kommen, sind sehr schwankende. Auf alle Fälle ist es vorteilhaft, die Menge der Substanzen grösser zu wählen, als es die Theorie verlangt.

Als erprobte Vorschrift, die speziell den Verhältnissen der Garnfärberei Rechnung trägt, kann die folgende empfohlen werden.

Färben der Baumwolle in der Vitriol-Küpe mit Indigo rein B. A. S. F.

Zum Färben benützt man schmale und tiefe, aus Cement gemauerte Gefässe oder auscementirte Holzbütten; auch Gefässe aus Eisen können Verwendung finden. Holzbütten ohne Cementauskleidung sind nicht dauerhaft.

Grössenverhältnisse für 4eckige Cementküpen sind z. B.:

Breite	65 cm.	Inhalt 830 Liter.
Länge	80 »	
Tiefe	160 »	

Die Küpe soll im Winter nicht zu kalt stehen; eine Temperatur von 20—24° C. — also wie im Sommer — ist am günstigsten.

Für die Färbung von Garn braucht man mehrere Küpen von verschiedener Stärke, da man mit dem weissen Garne immer auf die schwächste geht und dann mit stärkeren fortfährt. Ein echtes, schönes Dunkelblau wird mit 5—8 Zügen auf verschieden starken Küpen hergestellt. Die Garne werden vor dem Färben mit oder ohne Druck ausgekocht und abgeschleudert oder ausgerungen. Man geht feucht in die Küpe ein. Nach dem Färben wird stets mit Schwefelsäure (per 100 Liter Wasser ca. 200 gr. Schwefelsäure) abgesäuert und gut gespült. Statt Schwefelsäure kann man mit Vorteil auch Salzsäure verwenden.

Die Vitriolküpe wird wie folgt angesetzt:

Für 1000 Liter Flotte:

15 Ko. Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20% werden mit etwa 30 Liter Wasser von 60° C. gemischt. — Vorher hat man

18 Ko. gebrannten Kalk mit Wasser zu einem zarten, dünnen Brei gelöscht; diesen giebt man warm (60° C.) zu dem Indigo, fügt hierzu unter Rühren

15 Ko. Eisenvitriol, gelöst in ca. 50 Liter Wasser von 50—60° C. und füllt mit Wasser auf ca. 250—300 Liter auf.

Der Ansatz wird zweckmässig in einem Fasse mit Deckel gemacht; er bleibt unter gelegentlichem Rühren 4—6 Stunden bis zur Abkühlung zugedeckt stehen und muss bis dahin vollkommen gelb mit schöner kupferfarbiger Blume geworden sein.

Man füllt ihn dann in die mit Wasser zu $^2/_3$ gefüllte Färbeküpe ein, rührt durch und lässt absitzen, worauf man mit dem Färben beginnen kann.

Die Vitriolküpen werden in den meisten Fällen nicht nachgespeist; man bearbeitet sie täglich dreimal mit je 50 Pfund Garn und rührt nach jedesmaligem Färben um (»stösst auf«). Die Küpe soll durch 26—28 maliges Färben, also in etwa 10 Tagen, erschöpft sein.

Man erhält dunklere Nüancen, wenn man vor dem Absäuern trocknet; Trocknen bei höherer Temperatur giebt rötere Nüancen. Solche werden auch erzielt, wenn man vollständig fertig macht, also absäuert und trocknet, und dann nochmals einen Zug auf einer frisch angesetzten Küpe giebt. Ebenso macht Dämpfen ($^1/_2$ Stunde bei geringem Überdruck) den Farbton viel violetter und blumiger. Dies gilt sowohl für Garn, als auch für Stückware. Färbungen in der Vitriol-, der Zink- und der Hydrosulfitküpe verhalten sich hierbei gleich. Bei dunkeln Färbungen kann die Nüance durch Dämpfen bis zum starken Kupfern getrieben werden. Dieser rote Farbton schlägt jedoch in der Wäsche in Schwarz um.

Beim Beginn des Betriebes, wenn noch keine abgeblauten Küpen für das weisse Garn zur Verfügung stehen, thut man gut, neben der starken Küpe noch 2 schwächere anzusetzen; z. B. (für 1000 Liter Flotte):

Mittelstarke Küpe:

8	Ko.	Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %	ca. 180 Liter Wasser.
10	»	Vitriol	
10	»	Kalk	

Schwache Küpe:

4	Ko.	Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %	ca. 90 Liter Wasser.
6	»	Vitriol	
6		Kalk	

Sonst alles wie angegeben; man geht mit dem weissen Garne auf die schwache Küpe ein.

Bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen von Eisenvitriol und Kalk ist ein Vorschärfen der Färbeküpe nicht nötig; zieht man indessen vor, trotzdem vorzuschärfen, so genügt auf 1000 Liter Flotte:

1 Ko. Vitriol
1 1/2 » Ätzkalk.

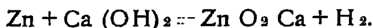
Die Vitriolküpe muss, bevor mit dem Färben begonnen wird, stets gut abgesetzt haben. Wenn man in trüber Küpe färbt, wird das fein verteilte Eisenoxydulhydrat bezw. Eisenoxydhydrat sich auf die Faser legen und die Nüance der Färbung sehr ungünstig beeinflussen.

Der Vitriol-Kalkansatz bedingt einen beträchtlichen Verlust an Farbstoff. Unter den günstigsten Bedingungen wurden in der Färbeküpe 75—80 % des angewendeten Indigos wieder gefunden, nur in seltenen Fällen sinkt der Verlust unter 20 % herunter. Ein Teil des Indigos befindet sich als unlösliche Verbindung (wahrscheinlich in Verbindung mit Eisen) im Küpensatz und kann aus diesem durch Behandlung mit Salzsäure, Filtration und nachfolgendes Küpen regenerirt werden. Diese Wiedergewinnung ist indessen nicht lohnend und kann für die Praxis nicht empfohlen werden.

VIII.

Die Zink-Kalk-Küpe.*)

Die Zink-Kalk-Küpe ist seit dem Jahre 1845 bekannt. Auf der Eigenschaft des Zinkstaubes, sich mit gelöschtem Kalk unter Bildung von Zinkoxydcalcium und Wasserstoff umzusetzen, beruht die Wirkung der Zinkstaubküpe.



$$Zn + Ca(OH)_2 = Zn\,O_2\,Ca + H_2.$$

Der dabei freiwerdende Wasserstoff reduzirt Indigo zu Indigoweiss, das sich im Überschuss des Kalkes auflöst.

Im übrigen scheint der Vorgang der Reduktion bei der Zink-Kalk-Küpe nicht so einfach zu liegen; manches deutet darauf hin, dass der dabei vorgehende Chemismus verwickelter Art ist.

(Vergl. *Binz & Rung,* Zeitschrift für angewandte Chemie; Jahrgang 1899, Seite 490 und 515.)

Die Zinkstaubküpe hat eine weite Verwendung gefunden; sie ist heute in der Baumwollfärberei wohl die verbreitetste Küpenart.

Vor der Eisenvitriolküpe hat sie den Vorzug, eine wesentlich geringere Menge von Bodensatz zu bilden; sie birgt deshalb nicht wie jene die Gefahr in sich, dass beim Färben in teilweise trüber Küpe die Nüance der Färbung so ungünstig beeinflusst wird, wie es durch das bei der Vitriolküpe vorhandene Eisenoxydulhydrat bezw. Eisenoxydhydrat der Fall ist. Die Zinkküpe ist vornehmlich im Rouletteküpenbetrieb und für den Reservagedruck in Verwendung; auch in der Garnfärberei wird sie in einzelnen Gegenden gebraucht.

*) Siehe *Binz & Rung,* die Zinkstaub-Küpe, Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, Heft 21 und 22.

Färben der Baumwolle in der Zink-Kalk-Küpe mit Indigo rein B. A. S. F.

In der Praxis sind für die Zinkküpe eine grosse Anzahl von Vorschriften im Gebrauch, welche in den Zahlenverhältnissen, den Temperaturen und der Verdünnung oft sehr weit von einander abweichen.

In den nachstehenden Zeilen sollen die Verhältnisse der Zinkküpe besprochen werden, um den Konsumenten das Material für zweckentsprechende Versuche und, aus diesen hervorgehend, die Vorbedingungen zur Bildung eines eigenen, richtigen Urteils an die Hand zu geben.

Bei jedem Küpenansatz tritt ein Verlust an Farbstoff ein. Dieser Verlust wird teils durch die Reduktion des Indigos, welche je nach Umständen nicht weit genug oder zu weit gehen kann, teils durch die stets vorhandene Oxydationswirkung der Luft, die den schon gelösten Indigo wieder unlöslich abscheidet, verursacht. Es muss das beständige Bestreben des Färbers sein, durch rationelle Behandlung des kostbaren blauen Farbstoffes diesen unvermeidlichen Verlust auf ein Minimum zu beschränken, die Ausbeute an gelöstem, farbfähigem Indigo also auf das Maximum zu bringen.

Die Vorbedingung für jede Küpe, welcher Art sie auch sei, ist eine möglichst feine Verteilung des Indigoblaus; dieselbe wird durch sorgfältiges Mahlen zunächst des trockenen, dann des mit Wasser zu einem Teige angerührten Indigos erreicht. Dieser Indigoteig erhält häufig einen Zusatz von Alkali, was mit der Einschränkung, dass dieser Zusatz nicht zu gross sein darf, als ganz zweckmässig bezeichnet werden kann.

Der Indigoteig B. A. S. F. 20 % bedarf einer Mahlung nicht, sondern ist ohne jede Vorbereitung für den Gebrauch fertig; Indigo rein B. A. S. F. in Pulver muss gemahlen werden.

Bei der Zinkküpe ist weiter in Betracht zu ziehen, dass die Menge des Kalkes und Zinkstaubes zur vollständigen Reduktion des Indigos ausreichen, aber nicht unnötig gross sein soll; der

Bodensatz der Küpe, der im Laufe der Arbeit durch das Führen ohnehin zunimmt, soll von Anfang an so gering wie möglich sein. Die geringe Menge dieses Satzes unterscheidet die Zinkküpe vorteilhaft von der viel angewendeten Vitriolküpe, die fünfmal mehr Satz als jene — die Zinkküpe — enthält.

Häufig lässt man die Reduktion in der Kälte, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Dies ist nicht praktisch, einmal, weil man unnötigerweise längere Zeit braucht und dann, weil der Indigo bei niederer Temperatur sich langsamer und unvollständiger löst, während eine erhöhte Temperatur (40 bis 50 ° C.) die Lösung wesentlich fördert, ohne dem Farbstoffe zu schaden. Ebensowenig empfiehlt es sich, den Indigo in grosser Verdünnung zu reduziren, da sich leicht ein Teil desselben der im allgemeinen nur schwachen Reduktionswirkung entziehen und ungelöst bleiben kann.

Es ist zweckmässig in einem geeigneten Gefässe, z. B. in einem Fasse mit gut schliessendem Deckel, eine Stammküpe anzusetzen, die etwa 2—2½ % reinen Farbstoff enthält. Die vollständige Reduktion des Indigos vollzieht sich in dieser bei etwa 40—50 ° C. im Laufe von 4—6 Stunden; langes Stehen ist schädlich, weshalb auch die Stammküpe nicht auf Vorrat angefertigt, sondern am besten immer wieder frisch bereitet wird. Die grössere Ausbeute an Indigo lohnt die Arbeit reichlich.

Die Verluste bei längerem Stehen der Stammküpe können sich bis gegen 20 % der Indigomenge (bezogen auf reinen Indigo) steigern; die warme, rasch verlaufende Reduktion weist einen Ausfall von nicht mehr als 8—12 % auf. Zum Vergleiche sei angeführt, dass bei der Vitriolküpe ein Verlust von 20 bis 25 % als normal angesehen wird.

Die fertige Stammküpe wird nach vollständiger Vergilbung in die Färbeküpe eingefüllt; der Gehalt der letzteren soll höchstens 0,3 % (3 Ko. reiner Indigo in 1000 Liter Flotte) betragen, in vielen Fällen wendet man aber noch weniger an und geht auf 0,2 % (2 Ko. reiner Indigo in 1000 Liter Flotte) herunter. Die Färbeküpe wird bei der Zink-Kalk-Küpe zweckmässig vorgeschärft. Die Menge der Reduktionsmittel, die zum Vorschärfen zugesetzt

werden, ist nicht allgemein auszudrücken; sie richtet sich nach der Konzentration und der Art der Küpe. Bei den Rouletteküpen wird weniger, bei den Senk- und Garnküpen muss stärker vorgeschärft werden.

Eine Senkküpe von 4500 Liter wird z. B. vorgeschärft mit

3 Ko. Zinkstaub und
9 » Kalk.

Durch das Einfüllen der Stammküpe in die Färbeflotte kommt die reduzirte Indigolösung, wenn man auch noch so vorsichtig arbeitet, mit der Luft in Berührung, da auch das Wasser Luft gelöst enthält. Um diese Wirkung der Luft unschädlich zu machen und den in der Flotte abgeschiedenen Indigo möglichst wieder aufzulösen — wie ja auch dieser Fall bei der späteren Arbeit eintritt — muss der Ansatz genügende reduzirende Kraft haben, um auch noch in der Küpe wirksam zu sein. Es kommt daher häufig vor und ist als kein schlechtes Zeichen anzusehen, wenn die Küpe in den ersten Tagen lebendig ist, d. h. wenn in der Ruhe ein Teil des Satzes durch Gasentwicklung in die Höhe und an die Oberfläche getrieben wird. Durch einfaches Umrühren und Absitzenlassen — was in kürzester Zeit erfolgt — kann man die Küpe wieder klären.*)

Für die Beschickung einer Küpe von 1000 Liter Inhalt verfährt man z. B. wie folgt:

10 Ko. Indigoteig B. A. S. F. 20 % oder
2 » Indigo rein B. A. S. F. in Pulver

(letzterer feinstens nass gemahlen) werden mit:

2—2 1/4 Ko. Zinkstaub und etwa
20 Liter Wasser von 45 ° C.

durch Umrühren gut gemischt. Hierzu giebt man

5—6 Ko. guten, gebrannten Kalk,

*) Wenn der Auftrieb des Satzes zu häufig erfolgt, so ist dies ein Zeichen, dass ein Überschuss von Zink und Kalk vorhanden ist. In diesem speziellen Fall hilft starkes und häufiges Aufstossen sowie tüchtiges Beanspruchen der Küpe; bei den folgenden Ansätzen muss dann an Kalk- und Zinkstaub entsprechend abgebrochen werden.

der vorher mit genügendem Wasser zu einem zarten Brei gelöscht wurde; diesen gelöschten Kalk setzt man nicht heiss, sondern warm bei etwa 45—50 ° zu und füllt mit warmem Wasser (45—50 ° C.) die Mischung, die sich in einem Fasse befindet, auf 100 Liter auf; das Fass wird zugedeckt. Unter gelegentlichem Rühren steht die Mischung einige Stunden bis zur Vergilbung; dies wird 4—5 Stunden dauern, allenfalls kann man den Ansatz auch abends machen und über Nacht stehen lassen.

Das angegebene Verhältnis:

1 Teil reiner Indigo (= 5 Teile Indigo rein 20 %)
1—1 1/8 Teile Zinkstaub
2 1/2—3 „ gebrannter Kalk

ist ein sehr gutes; die Küpe steht gut und hält sich sehr lange in bestem Zustande. Für Färber, die gerne knapper mit den Zuthaten sind, ist das Verhältnis:

1 Teil reiner Indigo (= 5 Teile Indigo rein 20 %)
0,8 Teile Zinkstaub
2 „ Kalk

auch noch als ein empfehlenswertes zu bezeichnen. Weniger Zinkstaub und Kalk anzuwenden, ist nicht ratsam, weil dann die Gefahr einer unvollständigen Reduktion des Indigos nahe liegt. Im Verlaufe des Färbeprozesses muss nach Bedarf von Zeit zu Zeit nachgeschärft werden, worüber sich keine Regeln geben lassen. Für eine Küpe von 1000 Liter Inhalt wird man z. B. je nach dem Aussehen der Flotte abends 0,5—1 Ko. Kalk und 1/4—1/2 Ko. Zinkstaub zusetzen.

Die Zinkküpe kann, wie sie für Stückware allgemein angewendet wird, so auch für Garne benützt werden und ist der Vitriolküpe unbedingt vorzuziehen.

Zum Färben der Garne in der Zink-Kalk-Küpe benützt man schmale und tiefe, aus Cement gemauert Gefässe oder auscementirte Holzbütten; auch Gefässe aus Eisen können Verwendung finden. Holzbütten ohne Cementauskleidung sind nicht dauerhaft.

Grössenverhältnisse für 4eckige Cementküpen sind z. B.

Breite . . 65 cm.		
Länge . . 80 »	Inhalt ca. 650 Liter	
Tiefe 120—130 »		

Die Küpen brauchen nicht so tief zu sein, wie bei der Verwendung des Vitriolansatzes. Im übrigen ist die Art des Färbens die gleiche, auch das Verhalten der gefärbten Ware ist ebenso wie bei der Vitriolküpe (S. 67) angegeben.

Die Küpe soll im Winter nicht zu kalt stehen; eine Temperatur von 20—24° C. — also wie im Sommer — ist am günstigsten.

Für die Färbung von Garn braucht man mehrere Küpen von verschiedener Stärke, da man mit dem weissen Garne immer auf die schwächste geht und dann mit stärkeren fortfährt. Ein echtes schönes Dunkelblau wird mit 5—8 Zügen auf verschiedenen Küpen von steigender Farbstärke hergestellt.

Nach dem Färben wird stets mit Schwefelsäure oder Salzsäure abgesäuert (pro 100 Liter Wasser etwa 200 gr. Säure, sodass die Flüssigkeit deutlich sauer schmeckt) und schliesslich sorgfältig gespült.

Die Garne werden vor dem Färben mit oder ohne Druck ausgekocht und abgeschleudert oder ausgerungen. Man geht feucht in die Küpe ein.

Die häufig bestehende Meinung, Färbungen aus der Zinkküpe seien weniger echt als solche aus der Vitriolküpe, ist nicht richtig; die Echtheit ist die gleiche.

Das Ätzen der Färbungen geschieht bei den Färbungen der Kalkküpen ebenso wie bei den Färbungen der Hydrosulfitküpe, worauf hier verwiesen sein soll.



IX.

Die Hydrosulfitküpe.

Das hydroschwefligsaure Natron, welches zuerst von *Schützenberger* und *Lalande* zum Küpen des Indigos empfohlen wurde, besitzt in frisch bereitetem Zustande die Fähigkeit, den Indigo rascher als jedes andere Mittel in Indigweiss überzuführen. Im Überschuss angewendet, verursacht es keine Zerstörung des Indigos durch Überreduktion; der Verlust in der Färbeküpe ist nicht grösser als 1—2 %, bei sehr stark reduzirten Küpen, die keine oder nur eine ganz geringe Blume haben, sinkt er auf 0,5 %.*)

Diesen guten Eigenschaften, welche das Hydrosulfit in hohem Maasse für die Verwendung in der Indigofärberei geeignet erscheinen lassen, steht der Nachteil gegenüber, dass es sich in Berührung mit der Luft rasch oxydirt und dadurch zuerst weniger wirksam, nach einiger Zeit aber ganz unbrauchbar wird. Aus diesem Grunde wird Hydrosulfit am besten für den Gebrauch immer frisch dargestellt, bezw. gut verschlossen unter Luftabschluss aufbewahrt.

Im Gegensatz zu der Zink-Kalk- und der Eisenvitriol-Kalk-Küpe, deren reduzirendes Agens sich im Niederschlag befindet und nur durch Berührung des Indigos mit diesem in Wirksamkeit tritt, ist bei der Hydrosulfitküpe die Flüssigkeit das Reduktionsmittel.

Die Anwendung der Hydrosulfitküpe erscheint anfänglich etwas schwierig und umständlich, bei einiger Erfahrung und

*) Vergl. auch *Binz & Rung*, Ausnutzung des Indigos in der Hydrosulfit-Küpe, Zeitschrift für angewandte Chemie 1898, No. 42.

Übung arbeitet man aber ebenso sicher und dabei rascher als mit jeder anderen Küpe. *J. Dépierre, Teinture et Impression*, B. III., S. 320, sagt über diese Küpenart:

»Wenn die Stammküpen gut angesetzt sind, ist die Färberei »viel leichter und einfacher, als mit irgend einer anderen Küpe. »Es ist befremdlich, dass die Hydrosulfitküpe die industrielle »Bedeutung, die sie verdient, noch nicht erlangt hat, denn sie ist »ohne Zweifel die praktischste, die man kennt. Vielleicht ist es »noch die Gewohnheit, welche die Färber auf dem alten Wege des »Hergebrachten hält und welche sie hindert, sich an Verfahren »zu gewöhnen, die, weil sie ihnen noch nicht vertraut sind, zu »unbequem oder zu schwierig erscheinen.«

Die Grundbedingung für das Gelingen der Arbeit ist eine gute und immer gleichmässige Qualität des Hydrosulfits. Wir beginnen mit der Darstellung desselben.

Verfahren

zur

Herstellung von verdünntem Hydrosulfit

(ohne Anwendung von Eis).

	40 Liter = 54 Ko. Bisulfit 38/40 ^{0}
werden mit	95 » Wasser

gemischt; die Temperatur des Wassers soll im Winter etwa 15—18 ^{0} C. betragen, im Sommer etwas weniger. — Hierzu in $^{1}/_{4}$ Stunde

3,5 Ko. Zinkstaub, angeteigt mit
5 Liter Wasser;

die Temperatur steigt auf etwa 35 ^{0} C. — Man rührt eine Zeit lang vorsichtig um und lässt dann stehen. Die Farbe der Mischung wird hellgrau. Nach 1 Stunde (event. auch nach

längerer Zeit) zieht man die klare Lösung auf Kalkmilch ab, welche durch vorsichtiges Löschen von

4,5 Ko. gutem, gebranntem Kalk mit 10 Liter Wasser

bereitet ist. Wenn die Lösung etwas trüb läuft, so ist dies ohne Belang. Die Mischung mit Kalk wird einige Zeit langsam, aber stetig gerührt und dann mehrere Stunden, event. über Nacht, der Ruhe überlassen. Die klare Lösung ist das fertige Hydrosulfit; es zeigt 13° Bé. Man bewahrt es nach dem Abziehen in zugestöpselten Glasballons auf. Einen grossen Vorrat zu machen, ist nicht rätlich; man versorge sich etwa auf 3—4 Tage und bereite lieber frisches Hydrosulfit nach Bedarf.

Alles unnötig starke Rühren, Umgiessen oder Bewegen der Flüssigkeit soll vermieden werden; auch lasse man sie nicht offen stehen. Die Ausbeute ist etwa 70—75 Liter; für den laufenden Betrieb ist es rationeller, eine Filtrirvorrichtung (Presse mit Pumpe*) aufzustellen, wodurch man eine Ausbeute von 120 bis 125 Liter erzielt. In diesem Falle wird die Kalkmilch direkt in die Mischung von Bisulfit, Wasser und Zinkstaub eingetragen, nachdem dieselbe, wie angegeben, eine Stunde oder einige Stunden gestanden hat.

Dem fertigen Hydrosulfit setzt man zweckmässig 1 % Natronlauge 25° Bé zu (per 100 Liter Hydrosulfit 1 Liter Natronlauge 25°), wodurch es haltbarer wird.

Wir bemerken ausdrücklich, dass alle unsere Verhältniszahlen sich auf ein Hydrosulfit beziehen, welches entweder keine Natronlauge oder nur die angegebene geringe Menge derselben enthält.

Das im Handel vorkommende Hydrosulfit enthält dagegen häufig recht beträchtliche Mengen Ätznatron; will man ein derartiges Präparat verwenden, so muss das Ätzalkali bestimmt und beim Ansatz in Rechnung gebracht werden.

---

*) Geeignete Filterpressen mit Pumpen liefern *Wegelin & Hübner* in Halle a/S. in sehr guter Ausführung. Der Preis eines vollständigen Apparates in genügender Grösse ist M. 4—600.

Verfahren

zur

Herstellung von konzentrirtem Hydrosulfit.

In 100 Liter = 135 Ko. Bisulfit 38—40° Bé werden langsam

13 Ko. Zinkstaub, angeteigt mit
7 Liter Wasser,

unter stetigem aber langsamem Rühren eingetragen.

Das Gemisch erwärmt sich stark und um die Temperatur nicht über 40° C. = 32° R. steigen zu lassen, giebt man nach Bedarf zugleich mit dem Zinkstaube zerschlagenes Eis oder kaltes Wasser zu. Man wird je nach der Jahreszeit 50—80 Ko. Eis brauchen; was an Eis weniger genommen wird, setzt man an Wasser hinzu, so dass das Volum nach beendigter Operation etwa 190 Liter beträgt. Man nimmt die Darstellung am besten in einem Holzgefässe (Fasse oder kleiner Bütte) vor, welches mit einem mechanischen, langsam laufenden Rührer versehen ist; hat man kaltes Wasser zur Verfügung, so kann man ein eisernes Gefäss mit Aussenkühlung anwenden. In diesem Falle wird statt Eis dem Bisulfit ein entsprechendes Quantum Wasser zugemischt, so dass das oben angegebene Volum von ca. 190 Liter resultirt.

Nach dem Eintragen des Zinkstaubes und des Eises wird 20 Minuten lang gerührt und dann etwa 1 Stunde ruhen gelassen.

Alsdann fügt man unter gelindem Rühren 60 Liter Kalkmilch 20 % hinzu, setzt das Rühren — stets in langsamem Tempo — noch etwa 10—15 Minuten fort und lässt dann 2 Stunden stehen. Die Kalkmilch wird kalt zugefügt, sie muss also einige Zeit vorher bereitet sein; das 2stündige Stehen ist zur vollständigen Ausfällung des Zinkes nötig.

Die mit Kalk alkalisch gemachte Masse, welche einen ziemlich dicken Bodensatz enthält, wird vermittelst einer Pumpe und einer Filterpresse abfiltrirt; aus letzterer kann die Flüssigkeit direkt in Flaschen laufen oder man sammelt sie in einem verschlossenen Fasse und lässt über Nacht stehen. Während dieser Zeit setzt

sich noch ein ganz geringer Niederschlag ab, von welchem man durch einen etwas höher eingeschlagenen Hahn leicht abziehen kann. Als Filtertuch nimmt man zweckmässig baumwollenes, sogenanntes Segeltuch.

Hydrosulfit hält sich in verschlossenen Flaschen einige Wochen unverändert; man thut indessen gut, immer nur das für den laufenden Betrieb nötige Quantum — etwa auf 2—3 Tage voraus — anzufertigen. Durch Zusatz von Natronlauge (1 Liter Lauge 40° auf 100 Liter Hydrosulfit) wird die Haltbarkeit erhöht.

Aus 100 Liter = 135 Ko. Bisulfit 38—40° Bé erhält man nach dem angegebenen Verfahren etwa

190 Liter = 220 Ko. Hydrosulfit 16 1/2—17° Bé.

Verfahren
zur
Wertbestimmung des Hydrosulfits.

Bei einem so leicht veränderlichen Körper wie Hydrosulfit ist es wichtig, dessen Wirkungswert nach einer einfachen Methode bestimmen zu können. Es wird dadurch eine genaue Kontrolle der Fabrikation ermöglicht und man ist in die Lage gesetzt, in jedem einzelnen Falle sich über die Eigenschaften eines beliebigen Hydrosulfits Gewissheit zu verschaffen. Das Verfahren I giebt keine absoluten, sondern nur relative Werte an, immerhin genügt es den Ansprüchen der Praxis.

I.

Man bereitet eine Lösung von Safranin T extra, welche in 10 Liter Wasser 1 gr. Farbstoff enthält. Von dieser Lösung 1:10000 werden je 200 cc. abgemessen, alsdann werden 50 cc. des zu prüfenden Hydrosulfits in einen Literkolben pipettirt,

der schon zu 5/6 mit ausgekochtem Wasser gefüllt ist. Das Hydrosulfit läuft durch die eingetauchte Spitze der Pipette unter dem Niveau des Wassers ein, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen. Man füllt zur Marke auf und schüttelt vorsichtig durch. Diese verdünnte Hydrosulfitlösung (50 cc. im Liter) wird in eine Bürette eingefüllt, und es werden davon in einem ununterbrochenen Strahl soviel zu 200 cc. Safraninlösung 1 : 10000 zugefügt, bis die rote Farbe vollständig verschwindet. Ein langsames Zutröpfeln der Hydrosulfitlösung — wie sonst bei Titrationen gebräuchlich — darf nicht stattfinden, ebenso ist ein Umschwenken der Safraninlösung unzulässig, weil hierdurch beständig eine Oxydation durch den Luftsauerstoff eintreten und das Resultat beeinträchtigt würde. Durch einige Vorversuche, bei denen man ein bestimmtes Quantum Hydrosulfit rasch einfliessen lässt und die Mischung durch vorsichtiges Rühren mit einem Glasstabe bewerkstelligt, können die Grenzen nach oben und unten leicht ermittelt werden, worauf dann eine weitere Probe die endgiltige Zahl liefert.

Von einem konzentrirten Hydrosulfit braucht man nach der angegebenen Vorschrift ca. 6 cc., von einem verdünnten ca. 9—10 cc.

Ein Hydrosulfit mit einer Verbrauchszahl von mehr als 12 cc. ist als schlecht zu bezeichnen.

II.

Die Titration von Hydrosulfit geschieht mit einer Lösung von Indigosulfosäure.

Diese wird bereitet, indem man 1 gr. Indigo rein B. A. S. F. in Pulver mit 6 cc. Schwefelsäure-Monohydrat übergiesst, mit einem Glasstabe sorgfältig verrührt und 5—6 Stunden bei einer Temperatur von 40—50° C. stehen lässt. Alsdann giesst man dieselbe in Wasser und füllt genau zu 1 Liter auf, so dass man demnach eine 0,1 %ige Indigolösung erhält. Es steht nichts im Wege, auch eine 0,5 %ige Lösung zu benützen, um genauere Zahlen bei der Titration zu bekommen.

Die zu untersuchende Hydrosulfitlösung saugt man (nicht giessen) in eine kleine Bürette (oder in eine, in Zehntel-Kubikcentimeter eingeteilte Pipette) auf, deren Auslauf man zu diesem Zwecke mit einem Gummischlauch verlängert, den man nach der Füllung der Bürette wieder entfernt, und lässt die Lösung in ein abgemessenes Volum, z. B. 100 cc. von obiger Indigolösung unter leichtem Umrühren mit einem Glasstabe so lange zufliessen, bis gerade die blaue Farbe der Indigolösung verschwindet und einer gelblich braunen Platz macht. Hat man z. B. 100 cc. Indigolösung zur Titration verwendet, so entsprechen die verbrauchten cc. Hydrosulfitlösung 0,1 gr. Indigo; multiplizirt man nun die Zahl der abgelesenen cc. mit 10000, so erhält man diejenige Menge Hydrosulfit, welche 1 Ko. Indigo (= 5 Ko. Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %) zu seiner Küpung eben braucht.

Beim Verfahren zur Herstellung von konzentrirtem Hydrosulfit erhält man eine Lösung, von der 0,8 cc. im Durchschnitt 100 cc. 0,1 %ige Indigolösung entfärben, nach dem Verfahren zur Herstellung von verdünntem Hydrosulfit eine solche, von welcher 1,7 cc. im Mittel 100 cc. obiger Indigolösung entfärben.

Nach der ersten Vorschrift vermögen also 8 Liter, nach der letzteren dagegen 17 Liter gerade 1 Ko. Indigo rein B. A. S. F. in Pulver zu küpen.

Ist die Hydrosulfitlösung sehr konzentrirt, so nimmt man am besten 200—500 cc. Indigolösung, um genaue Zahlen zu bekommen; dann entsprechen die verbrauchten cc. natürlich 0,2—0,5 gr. Indigo. Schweflige Säure, Sulfite, Schwefelwasserstoff, Natronlauge bis zu 1 % wirken während der kurzen Dauer der Titration auf Indigolösung nicht ein. Stärker alkalische Flüssigkeiten müssen erst annähernd neutralisirt werden. Die Flüssigkeit darf nach der Titration nicht alkalisch sein, sondern soll noch blaues Lakmuspapier schwach röten, oder schwach nach schwefliger Säure riechen.

Die Hydrosulfit-Natron-Küpe
mit
Indigo rein B. A. S. F.

Die Hydrosulfit-Natron-Küpe eignet sich besonders zum Färben von Stückwaren in der Continue-Küpe. (Zum Färben von Garnen wird sie selten, und zwar nur in Fällen benützt, wenn kleine Partien Garn möglichst rasch gefärbt werden sollen.)

Bei richtiger Behandlung ist die Hydrosulfitküpe die billigste und beste Küpenart,

1. weil bei ihr am wenigsten Indigo verloren geht;

   (Beim Küpen geht erfahrungsgemäss von dem angewandten Indigo verloren:
   In der Vitriolküpe . . . . . ca. 20—25 %
   » » Zink-Kalkküpe . . . . . . ca. 10 %
   » » Hydrosulfit-Natronküpe nur . 1—2 %.)

2. weil die Küpe satzfrei ist und die auf ihr gefärbten Stücke nicht gesäuert zu werden brauchen.

   (Diese Vorteile zeigt die Hydrosulfit-Kalkküpe, die mancherorts auch für Baumwolle im Gebrauch ist, nicht.)

Die geringen Mehrkosten für Materialien, Bisulfit und Natronlauge werden demnach reichlich durch obige Vorteile aufgehoben.

1. Ansatz der Stammküpe.

(Beispiel für eine Färbeküpe von 5000 Liter.)

In einem Fasse von

ca. 500 Liter	Inhalt giebt man zu
75 Ko.	Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 % (oder 15 Ko. Indigo rein B. A. S. F. in Pulver, der vorher mit 60 Liter kochendem Wasser angeteigt worden ist)
40 Liter	heisses Wasser und
90 »	Natronlauge 25° Bé, erwärmt mit Dampf auf ca. 45° C. (36° R.) und lässt zugedeckt 1/2 Stunde stehen. Hierauf giesst man zunächst
ca. 200—220	Liter konzentrirtes*) (oder auch 280 Liter verdünntes) Hydrosulfit in das Fass, rührt um, und hält die Temperatur

*) Für die Stückfärberei ist konzentrirtes Hydrosulfit am geeignetsten.

auf 45° C. Beim Eintauchen und Herausheben einer Glasplatte (Glasplattenprobe) ersieht man an der Farbe und der Schnelligkeit des Vergrünens der anhängenden und abtropfenden Küpenflüssigkeit, wie die Lösung des Farbstoffes fortschreitet.

Um eine vollständige Lösung zu erreichen, giebt man in Pausen je 10—20 Liter, im ganzen jedoch höchstens noch 50 bis 80 Liter konzentrirtes (oder 95 Liter verdünntes) Hydrosulfit zu. Die Küpe ist fertig, wenn sie von der Glasplatte gelb abläuft und zur Vergrünung **ca. 25—30** Sekunden bedarf.

Man beachte hierbei die Thatsache, dass zu scharf stehende Küpen (d. h., zu alkalische, sowie zu viel Hydrosulfit enthaltende und infolgedessen sehr langsam vergrünende) keine tiefen Färbungen liefern, weil sie unter Umständen den Indigo von der Faser wieder abzulösen vermögen.

II. Ansatz der Färbeküpe.

(Beispiel für eine 5000 Liter enthaltende Küpe.)

In die ca. 5000 Liter fassende Rouletteküpe bringt man zunächst ca. 4000 Liter Wasser von ca. 20° C. (16° R.) (nötigenfalls bringt man in der Küpe ein Dampfrohr an, um im Winter das Wasser zu erwärmen). Hierzu giebt man 8—10 Liter Hydrosulfit, rührt um und lässt über Nacht ruhig stehen. Am nächsten Morgen giesst man die vorher bereitete, z. B. 75 Ko. Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 % enthaltende Stammküpe in die Rouletteküpe, und zwar zweckmässig so, dass man sie durch ein tief in das Wasser der Rouletteküpe eintauchendes Trichterrohr auf deren Boden fliessen lässt. Man rührt leicht um, lässt einige Zeit die Küpe ruhen und kann nun mit dem Färben beginnen.

Für den laufenden Betrieb bereitet man sich vorrätige Stammküpe und setzt von dieser nach Bedarf der Färbeküpe zu.

Den Stand der Küpe erkennt man an der Art des Vergrünens des Stoffes. Dieser soll gelbgrün aus der Flotte kommen und bei Doppelküpen vollständig vergrünt sein, bevor er zum nächstenmale in die Flotte eingeht.

Die Vergrünungsbahn wählt man zweckmässig etwas höher als bei der Zinkküpe, z. B. 3,5—3,8 Meter hoch, weil die Vergrünung langsamer als bei der Zink-Kalk-Küpe vor sich geht.*)

Wenn die Küpe nicht scharf genug steht, so werden ihr ca. 20—30 Liter Hydrosulfit zugefügt.

Je länger auf der Küpe gefärbt wird, um so grösser wird ihr Gehalt an Salzen durch das fortgesetzte Zugeben von Stammküpe. Ihr Eigengewicht steigt von ½° Bé auf etwa 10° Bé und sie färbt in diesem Zustande etwas streifig. Man lässt deshalb zur Reinigung der Färbeküpe eine Anzahl Stücke ungenetzt hindurchlaufen, und ersetzt die verloren gegangene Flüssigkeit durch reines Wasser.

Es ist überhaupt empfehlenswert, mit dünner Ware trocken einzugehen; der Stoff benetzt sich leicht und gleichmässig, auch sollen die Küpen nach dem ersten Umgang in der Flotte oberhalb des Niveaus der Flüssigkeit ein Quetschwalzenpaar haben, durch welches die vollkommene Befeuchtung des Stoffes bewerkstelligt wird.

Köper, Cretonnes, Satins, Flanelle und derartige Gewebe lassen sich auf diese Art vortrefflich färben, nur bei schweren Stoffen ist eine vorherige Benetzung nötig.

Die in der Hydrosulfitküpe gefärbte Ware wird nicht gesäuert, sondern in einer Waschvorrichtung mit reinem Wasser gewaschen. Der dabei abfallende Indigo wird zweckmässig auf eine geeignete Weise gesammelt und wieder verwendet.

Für die Verwendung in der Hydrosulfitküpe bedarf Indigo rein B. A. S. F. in Pulver keiner vorbereitenden Mahlung; es genügt, das feine Pulver mit heissem Wasser zu einem Teige anzurühren.

---

*) Abbildung No. 3, cf. S. 55.

Das Färben der Baumwolle
in der
Bisulfit-Zinkstaub-Kalk-Küpe mit Indigo rein B. A. S. F.

Die Hydrosulfitküpe kann noch auf eine andere Weise angesetzt werden. Man wendet nicht fertiges Hydrosulfit an, sondern fügt das Reaktionsgemisch Bisulfit-Zinkstaub, so wie es ist, zu angeteigtem Indigo, dem vorher eine genügende Menge Kalk zugesetzt wurde.

Auf diese Art kann man die Küpe sehr rasch ansetzen und das Hydrosulfit braucht nicht mit einer besonderen Einrichtung dargestellt zu werden. Dagegen besteht der Nachteil, dass die Küpe nicht satzfrei ist und die Ware wegen des Kalkgehaltes gesäuert werden muss.

Die Ausnutzung des Indigos ist bei diesem Ansatz eine weniger gute als bei der reinen Hydrosulfitküpe. Je länger die Stammküpe steht, desto mehr Indigo wird zerstört und geht für die Färbung verloren; als Ursache des Indigoverlustes ist der Zinkstaub zu betrachten, dessen Einwirkung auf Indigo in allen Fällen eine mehr oder minder schädliche ist.

Durch eine Versuchsreihe wurden folgende Verluste (bestimmt in der fertigen Färbeküpe) festgestellt:

1.	Nach	2	stündigem	Stehen	der	Stammküpe	Verlust	5,6 %
2.	»	18	»	»	»	»	»	19 %
3.	»	36	»	»	»	»	»	22,15 %
4.	»	84	»	»	»	»	»	29,8 %.

Hieraus ergiebt sich von selber die Folgerung, dass man die Stammküpe nicht unnötig lange stehen lassen, sondern vielmehr dieselbe möglichst immer frisch bereiten soll.

Der Bisulfit-Zinkstaub-Kalkansatz wird viel für Wolle benützt, wie S. 154 beschrieben. Die Vorschrift für Wolle kann jedoch nicht ohne weiteres auch für Baumwolle angewendet werden, da sie für diesen Zweck zu viel Reduktionsmittel und zu wenig Kalk enthält: ersteres verlangsamt, bezw. verhindert das Auffärben, letzteres giebt auf Baumwolle trübe Nüancen.

Man erhält aber sehr gute Ergebnisse, wenn man in der angedeuteten Richtung Abänderungen vornimmt.

Gute Verhältnisse sind die folgenden.

Ansatz der Stammküpe:

10 Ko. Indigo rein in Teig 20 °/o B. A. S. F. werden gemischt mit
30 Liter Kalkmilch 20 °/o = 6 Ko. gebranntem Kalk; dazu
10 » Bisulfit 32 ° Bé, in welches man
1 Ko. Zinkstaub langsam einrührt.

Man lässt die Bisulfit-Zinkstaub-Mischung unter vorsichtigem Rühren etwa 1/4 Stunde stehen, bis die Masse, die sich erhitzt, hellgrau geworden ist, mischt dann erst mit dem Indigo und Kalk und füllt mit Wasser von ungefähr 75° C. auf ca. 90 Liter auf.

Diese Stammküpe giebt man nach vollkommener Vergilbung in eine Färbeflotte von 1000 Liter, die nicht vorgeschärft zu werden braucht. Nach einer Ruhe von einigen Stunden kann mit dem Färben begonnen werden. Sobald die Flotte infolge des Arbeitens grünlich geworden ist und sich nicht mehr im richtigen Reduktionszustand befindet, schärft man nach mit:

1—2 Liter Bisulfit 32 ° Bé, gemischt mit
100—200 gr. Zinkstaub; dazu nach etwa 1/4 Stunde
0,5—1 Liter Kalkmilch 20 °/o.

Das Gemenge von Bisulfit-Zinkstaub und Kalk steht unter vorsichtigem Rühren etwa 10—15 Minuten und wird dann der Flotte zugesetzt. Die Wiederherstellung erfolgt in kürzester Frist. Stammküpe setzt man nach Bedarf zugleich mit einer genügenden Menge Reduktionsmittel (wie eben angegeben) zu. Wenn die Küpe zu stark reduzirt ist, sehen die Stränge oder Stücke gelb aus; die richtige Farbe ist grüngelb.

Diese Küpe liefert schöne feurige Nüancen. Da sie kein Ätznatron enthält, kann sie für die Garnfärberei dienen, wenn aus irgend einem Grunde ein rasches Färben Not thut.

Zuweilen wendet man einen ähnlichen Ansatz an, der statt des Kalkes Natronlauge enthält; statt 6 Ko. gebrannten Kalkes in

der mitgeteilten Vorschrift nimmt man 10—12 Liter Lauge von 40° Bé. Eine solche Küpe ist indessen ebenfalls nicht satzfrei, da die verwendete Lauge zum Auflösen des Zinkniederschlages nicht genügt, auch wird die Flotte infolge der Natronlauge und der gelösten Zinksalze rasch spezifisch schwer und kann dadurch zu Unzuträglichkeiten bei der Färberei führen. Die Indigoverluste sind ähnliche wie bei dem Kalkansatz; sie beginnen mit etwa 5 % und steigen nach mehrtägigem Stehen der Stammküpe bis gegen 30 %.

Färbung von Leinen und Jute.

Leinene und halbleinene Gewebe werden vielfach — entweder mit Reservagen bedruckt oder uni — in der Indigoküpe gefärbt. Man benutzt den Zink-Kalk- oder den Vitriol-Ansatz; die Stoffe werden auf Sternreifen oder Rahmen gespannt, die Roulette-küpe ist nicht gebräuchlich. Um Leinenstoffe uni gut durchzufärben, giebt man langdauernde Züge (6—10 Stunden), auf einer abgeblauten Küpe beginnend. Bei Reservagedrucken dürfen nur kurze Züge (5—15 Minuten) zur Anwendung kommen, weil sich sonst die Reservagen ablösen. Seltener wird leinenes und Jutegarn gefärbt; die Manipulation des Färbens ist die gleiche wie bei Baumwollgarn. Die Verwandtschaft, besonders der Jutefaser zum Indigoweiss ist nur eine geringe.

S t r o h kann in der Indigoküpe nur in mercerisirtem Zustande gefärbt werden, diese Art der Strohfärberei ist indessen kaum gebräuchlich.

X.

Färben von Garn in Form von Cops und Spulen.

Die Vorteile, die das Färben der Baumwolle in Gestalt von Cops und Spulen gegenüber dem Färben in Strangform bietet, hat sich auch die Küpenfärberei zu Nutzen gemacht; es giebt heute verschiedene, teilweise sehr sinnreich konstruirte Cops-Färbe-Apparate, die ihren Zweck gut erfüllen.

Alle Indigo-Cops-Färbe-Apparate sind auf Grundlage des Gedankens konstruirt, die Flotte durch die Cops hindurch zu saugen oder hindurch zu drücken. Unerlässlich zur Erreichung dieses Zieles ist eine klare Flotte, welche den Indigo vollkommen gelöst enthält; wäre der Farbstoff auch nur zum Teil in fester Form abgeschieden, so würden die Cops und die Spulen als Filter wirken: es würde dann nur die äussere Garnlage durchgefärbt und zugleich durch den abgeschiedenen Farbstoff verschmutzt werden, während das Innere des Färbegutes nur wenig oder gar nicht mit der Küpenflotte in Berührung käme.

Eine klare Flotte wird erreicht:

1. Durch Filtriren der Küpe bei Luftabschluss vermittelst einer Filterpresse, oder
2. Durch Anwendung der Hydrosulfit-Natron-Küpe.

Aber dann auch, wenn es gelungen ist, eine klare Küpe herzustellen, bedarf die Führung einer Copsfärberei eines tüchtigen, gewandten Färbers, der seine Flotte jeweils dem Stande der Verhältnisse anzupassen vermag.

Am meisten üblich ist das Filtriren der reduzirten Indigo-Lösung durch eine Filterpresse.

Zur Reduktion wird in diesem Falle zweckmässig Zink-Kalk verwendet in Verhältnissen, wie sie sich bei Besprechung der Zink-Kalk-Küpe angegeben finden. Da die Flotte durch die Filtration von den reduzirenden Substanzen befreit wird, ist es notwendig, zur weiteren Führung der Küpe eine klare Lösung von Hydrosulfit zu gebrauchen.

Soll nicht durch Filtration geklärt werden, dann ist nur die Hydrosulfit-Natron-Küpe zu verwenden.

Vornehmlich haben sich 2 Apparate in der Cops-Küpen-Färberei eingeführt und bewährt; ausser diesen existiren noch eine Reihe anderer, die sich in der Gross-Praxis ebenfalls bewähren sollen.

I. Apparat von F. Mommer & Co. in Barmen-Rittershausen.

(D. R. P. 61240.)

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem verschliessbaren eisernen Kasten, der zur Aufnahme der Cops oder Spulen dient; ausserdem aus einem Behälter aus Holz, der die filtrirte Küpe aufnimmt.

Beide Teile kommuniziren; vermittelst einer Pumpe kann die Flotte durch den Kasten bezw. die Cops hindurch gepumpt werden.

Da es zur Erzielung guter Färbungen notwendig ist, der Flotte einen gleichmässigen Widerstand entgegen zu setzen, werden die Cops zu einem Cops-Block vereinigt. Zu diesem Zwecke werden sie einzeln, nachdem sie zuvor auf Spindeln von Hartgummi gesteckt werden, in Rahmen gepackt; eine Mehrzahl solcher Rahmen wird zu einem Blocke vereinigt und der Block auf eine durchlochte Platte in den eisernen Kasten des Apparates gebracht. Hierauf kommt eine ebenfalls durchlochte eiserne Platte als Deckel, worauf der Kasten luftdicht geschlossen wird.

Die Cops-Rahmen kommen beim Zusammensetzen des Blockes versetzt in einander zu liegen so zwar, dass jeder folgende

Rahmen die Cops auf die Rinnen des vorangehenden und nachfolgenden legt, wodurch eine geschlossene Schicht von Baumwolle entsteht, die der durchpassirenden Flotte beim Färben gleichmässigen Widerstand leistet. Nachdem der Cops-Block eingeführt ist, wird der eiserne Kasten geschlossen, mittelst eines Injektors die Luft entfernt und die Flotte angesaugt. Ist dies geschehen, so wird durch die Pumpe die Küpenflotte in starkem Strome durch den Cops-Block hindurch gepumpt. Nach Beendigung des Färbens wird die Pumpe abgestellt und ein Luftventil geöffnet, wodurch die Flotte aus dem höher gelegenen eisernen Kasten in den Flottenbehälter zurückfliesst. Die Cops werden in einer entsprechenden Centrifuge sofort nach dem Färben geschleudert, und dadurch von der anhaftenden Küpenflotte befreit; hierbei erfolgt gleichzeitig die Vergrünung.

Die abgeschleuderte Indigolösung wird in einem Reservoir aufgefangen.

Der *Mommer*'sche Apparat kann sowohl zum Färben von Cops, als von Spulen dienen.

II. Apparat von Grämiger.

(D. R. P. 44231 und 40403.)

Der zweite Cops-Färbe-Apparat, der in der Gross-Praxis sich bewährt hat, ist der von *Grämiger.* (Patentinhaber: *Rheinische Copsfärberei in Barmen.)*

Bei diesem Apparate werden die Cops nicht, wie bei dem oben beschriebenen *Mommer*'schen, im Blocke gefärbt, sondern einzeln; sie befinden sich in grösserer Anzahl vermittelst durchlochter Metallhülsen neben einander auf 4 drehbaren Metallscheiben (Trägerplatten) aufgesteckt.

Die Cops-Trägerscheiben sind drehbar; die Bewegung ist ruckweise, jedesmal in einer Vierteldrehung, die Drehungen erfolgen in einem Zeitintervall von etwa je 1 Minute.

Diese Cops-Trägerscheiben sind luftdicht an 4 Kammern angeschlossen, welche mit den Scheiben korrespondiren. Die

Kammern sind feststehend; die beiden oberen sind über, die beiden unteren unter dem Flottenniveau. Da die Bewegung der Cops-Scheiben ruckweise in je einer Vierteldrehung erfolgt, die damit korrespondirenden Kammern aber feststehen, so kommt nach jeder Vierteldrehung eine Scheibe vor die nächste Kammer zu stehen. Das Arbeiten des Apparates geschieht nun so, dass bei der Scheibe der ersten Kammer die Cops luftdicht aufgesteckt werden. Bevor die erste Drehung ausgeführt wird und die Cops dadurch in die Flotte kommen, wird vermittelst der Luftpumpe die Luft aus den Cops entfernt. Es erfolgt nun die erste und alsdann die zweite Vierteldrehung; die Copsplatte 1 kommt vor die Kammer 2 bezw. Kammer 3 zu stehen. Die Kammern 2 und 3 befinden sich unterhalb der Flotte und stehen unter sich in Verbindung. Vermittelst einer Pumpe wird dann hier die Küpenflotte durch die Cops gesaugt.

Bei der dritten Vierteldrehung tritt die Copsträgerplatte wieder über das Niveau der Küpenflotte vor die Kammer 4. Hier wird durch eine Pumpe den Cops die überschüssige Flotte entzogen, Luft durch die gefärbten Cops gesaugt, wodurch Vergrünung eintritt.

Mit der vierten Vierteldrehung werden die Cops endlich wieder in ihre Anfangsstellung zurückgebracht; hier werden sie entfernt und durch neue ersetzt.

Das Speisen des Apparates geschieht kontinuirlich aus einem Reservoir, das mit einer filtrirten Indigolösung von bekanntem Gehalte beschickt ist.

XI.

Das Färben der losen Baumwolle mit Indigo.

Das Färben der losen Baumwolle kann ähnlich wie das Färben des wollenen Kammzuges nur in einem Apparate geschehen. In Körben oder Senknetzen wie die lose Wolle kann Baumwolle nicht gefärbt werden, weil sie sich dabei leicht verwirrt und dann grossen Spinnverlust verursacht.

Wie bei den Cops und Spulen muss das Färbegut fest und gleichmässig im Apparate (z. B. dem *Obermaier*'schen) Fig. 5 eingepackt liegen; die klare Küpenflotte (eine Hydrosulfit- oder filtrirte Zinkküpe wie angegeben) wird hindurch-gesaugt oder -gedrückt. Die Vergrünung erfolgt durch Abschleudern oder durch Behandlung mit Wasser. Die abgeschleuderte Flotte muss in geeigneter Weise aufgefangen und regenerirt werden. Wegen der damit verbundenen Umstände ist das Färben der losen Baumwolle — wenn nicht ganz besondere Verhältnisse vorliegen — nicht lohnend; es ist auch dadurch besonders teuer, dass sich die Faser ganz durchfärbt und dadurch unverhältnismässig viel Farbstoff aufnimmt.

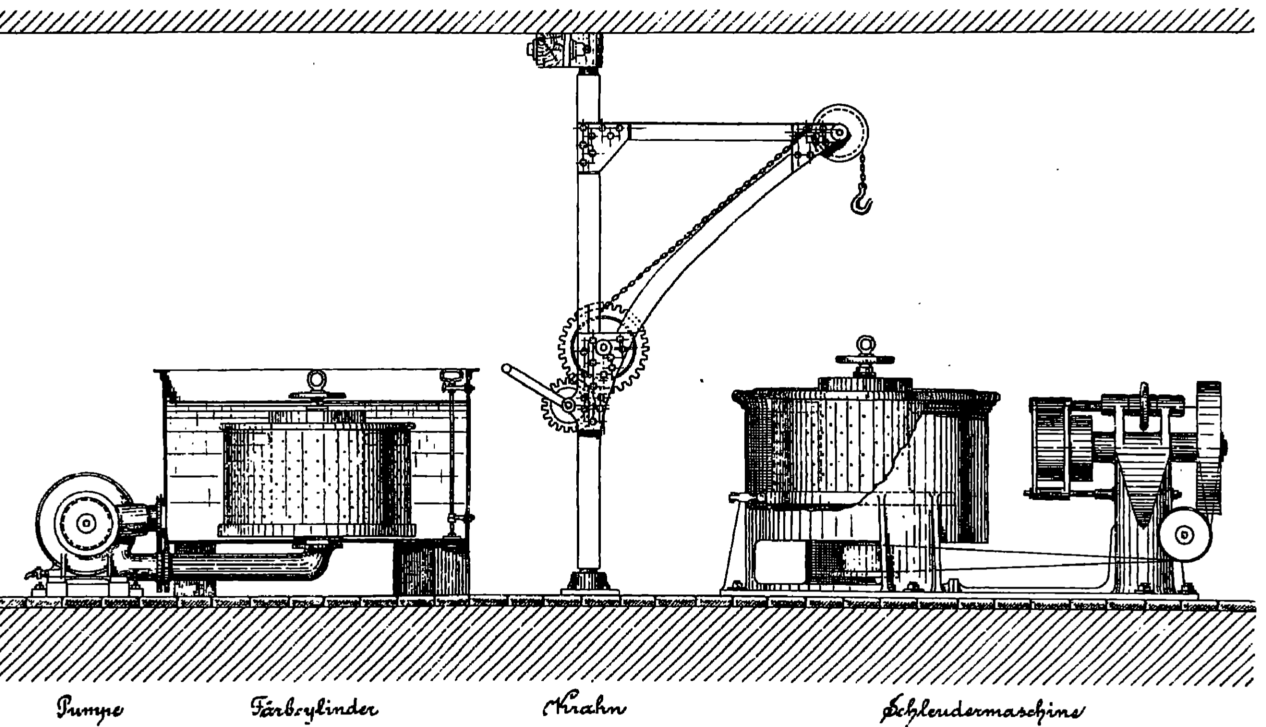


Fig. 5. Obermaier'scher Apparat zum Färben von loser Baumwolle.

XII.

Die Gährungsküpe für Baumwolle.

Ausser den genannten Küpenarten benützt man im Orient und Indien allgemein, in Spanien teilweise die warme Gährungsküpe zum Färben von baumwollenen Garnen und Geweben. Diese Gährungsküpen, häufig sehr primitiver Art und offenbar seit Jahrhunderten in unveränderter Form in Gebrauch, werden ganz verschieden, je nach den lokalen Verhältnissen, mit zucker- und stärkehaltigen Pflanzenstoffen (Datteln, Rosinen, Johannisbrot, Ananas, Reis, Absud eines Pflanzensamens) und Kalk und Soda geführt. In vielen Fällen verdanken sie ihre Anwendung nur einer althergebrachten Gewohnheit, in anderen sollen sie dem Färbegute einen bestimmten, von der Kundschaft verlangten Geruch geben.

In Skandinavien und auch in Siebenbürgen wird Baumwollgarn (zuweilen auch Stückware) häufig auf der Soda- oder Pottasche-Küpe gefärbt. Die Küpen müssen im Indigogehalt ungefähr den kalten Baumwollküpen entsprechen, sind also farbstärker als die Gährungsküpen für Wolle, auch werden sie ziemlich scharf gehalten.

Die Gährungsküpen für Baumwolle werden klein gebaut und zuweilen zahlreich neben einander gestellt. Der Inhalt schwankt von 2000—3000 Liter. Die Gefässe sind aus Holz oder Kupfer; in letzterem Falle haben sie eine zuckerhutförmige Gestalt und sind in ein teilweise eingemauertes Holzfass eingesenkt, das als Wasserbad mit Dampfheizung zum Erwärmen des Küpeninhaltes und zum Halten der Temperatur dient. Der Satz sammelt sich im unteren, spitzen Teile des Küpengefässes. Über der Küpe ist ein Pfahl zum Ausringen der Garnstränge angebracht.

Für Baumwolle bedient man sich zuweilen der Sodaküpe ohne Verwendung von Syrup. In Schweden z. B. ist folgender Küpenansatz gebräuchlich:

7	Ko.	Bengal (= ca. 20 Ko. Indigo rein S 20 %)
10	»	Kleie
10	»	Solvaysoda
7	»	Krapp.

Nach dem Ankommen wird, wie üblich, mit Ätzkalk (Kalkpulver) ausgeschärft und ohne weitere Zusätze mit diesem Regulirungsmittel bei 50° C. (40° R.) geführt.

Als Vorzug des auf der Gährungs-Küpe gefärbten Baumwollgarnes, dessen Nüance etwas stumpfer als auf der Vitriol-Küpe ausfällt, wird die bessere Waschechtheit gerühmt. Der eigentümliche Geruch der Ware wird in manchen Gegenden als Zeichen der Echtheit angesehen und ausdrücklich verlangt.

XIII.

Lacke aus Indigo rein B. A. S. F.

Eine interessante Anwendungsweise von Indigo rein ist seine Fällung aus der Küpenlösung auf Substrat oder ohne solches für die Zwecke der Lackfabrikation resp. des lithographischen Druckes.

Man gewinnt dadurch sehr satte und lichtechte Lacke, die für spezielle Zwecke der erwähnten Industriezweige erwünscht sind.

Da derartige Indigofällungen wieder mit basischen und sauren Anilinfarbstoffen nüancirt und ferner auch mit unlöslichen Azofarbstoffen, durch Erzeugung derselben während der Lackdarstellung, kombinirt werden können, ist die Anzahl der möglichen Nüancen eine sehr grosse.

Die Lackirfähigkeit der aus Indigo rein gewonnenen Lacke ist in hellen und mittleren Tönen vollkommen, in satten genügend. Falls mit anderen Produkten nüancirt wird, hängt die Echtheitseigenschaft von den mitverwendeten Farbstoffen ab.

Sollen die mit Indigofällungen erzeugten Lacke bronciren, so ist wenig oder kein Substrat zu verwenden. Dieser Effekt ist aber auch von der Sattheit des Druckes mit abhängig.

Als die beste Fällungsmethode hat sich die folgende bewährt:

Man stellt sich eine Hydrosulfit-Natronküpe folgender Zusammensetzung her (Ansatz für die Baumwollküpe):

50	Teile	Indigo rein 20 %
100	»	Wasser 80 ° C.
60	»	Natronlauge 25 ° Bé
200	»	Hydrosulfit B. A. S. F.

Diese Stammküpe dient zur Fällung. Als Substrat wurde Thonerdehydrat, im Lack erzeugt, verwendet. Man arbeitet in folgender Weise:

20—150 Teile obiger Hydrosulfitküpe werden mit
300 Teilen Wasser versetzt, Luft durchgeleitet (oder durch mechanische Rührwerke gelüftet) bis zur vollständigen Ausfällung des Indigblaus.

Dann giebt man

2—10 Teile schwefelsaure Thonerde, gelöst in der 10fachen Menge Wasser unter Umrühren zu.

Darauffolgend filtrirt man und trocknet. Der Indigo wird quantitativ ausgenützt. Infolge der alkalischen Küpenflüssigkeit (der vorhandene Überschuss an Alkali hat sich als notwendig für die Schönheit des Tones erwiesen) geht ein Teil des gebildeten Thonerdehydrats hierbei in Lösung.

Dieser Übelstand ist leicht durch Neutralisiren mit Essigsäure oder durch Ausfällen der Natriumaluminate mit Chlorammonium vor dem Filtriren zu beheben. Ein Verlust an Thonerdehydrat tritt nicht ein.

Derartige Fällungen kann man natürlich auch auf vorher gefälltem Thonerdehydrat erzielen.

Als Beispiele für die Nüancirung mit Anilinfarbstoffen erwähnen wir folgende:

1. 30 Teile Hydrosulfitküpe
300 » Wasser,
ausblasen; dazu
3 » schwefelsaure Thonerde in der 10fachen Menge Wasser,
0,5 » Krystallviolet in der 100fachen Menge Wasser,
0,75 » Tannin in der 10fachen Menge Wasser,
0,075 » Soda in der 10fachen Menge Wasser.

2. 30 Teile Hydrosulfitküpe
300 » Wasser
ausblasen; dazu
3 » schwefelsaure Thonerde in der 10fachen Menge Wasser,
3 » Wasserblau IN in der 100fachen Menge Wasser,
3 » Chlorbarium in der 10fachen Menge Wasser,
1,5 » schwefelsaure Thonerde in der 10fachen Menge Wasser.

Die Kombination mit unlöslichen Azofarbstoffen lässt sich nach folgender Methode ausführen.

100	Teile	Thonerdehydrat 3,4 % (Handelsware)
60—528	»	Beta-Naphtollösung 15 : 1000
240	»	Wasser
100	»	Hydrosulfitküpe, lüften;
66—528	»	Diazolösung aus 80 gr. Nitrosamin im Liter.

Mit wenig Nitrosaminrot kann man rötliche Lacke erhalten, grössere Mengen dieses Azofarbstoffes treiben die Nüance nach Braun resp. Schwarz.

XIV.

Der Indigo im Kattundruck.

In diesem wichtigen Zweige der Textilindustrie findet der Indigo eine sehr ausgedehnte Anwendung zur Herstellung der sogenannten Indigo-Ätz- und Reservage-Artikel, für welche der Baumwollstoff in der Küpe gefärbt und zur Erzielung bestimmter Farbeffekte und Dessins in geeigneter Weise geätzt resp. vor dem Färben reservirt wird.

Eine ziemlich grosse Verbreitung hat der direkte Aufdruck von Indigo auf Baumwollstoff nach dem *Schlieper & Baum*'schen Glucose-Verfahren gefunden.

Die Methoden zur Fixation von Indigo im Kattundruck lassen sich in folgende drei Gruppen mit entsprechenden Unterabteilungen gliedern:

I. Ätzdruck von Indigo.

a) mit Chromsäure
b) » chlorsauren und bromsauren Salzen
c) » Zinnsalz.

II. Reservagedruck von Indigo

mit Kupfersalzen etc.

III. Direkter Aufdruck von Indigo.

a) Methode von *Schlieper & Baum* (Glucose-Verfahren)
b) Aufdruck mit Natronlauge ohne Traubenzucker (Badische Anilin- & Soda-Fabrik)
c) Indigograu (von *Dr. Elbers*, Hagen) D. R. P. No. 101190 und 106708.

I. Ätzen des Indigos.

Die gebräuchlichste und wohl am allgemeinsten angewendete Methode zum Ätzen von Indigo ist die von *Camille Koechlin*. Dieselbe ist eine Modifikation des *Thomson*'schen Verfahrens und beruht auf der oxydirenden Wirkung der Chromsäure.

Nach *Camille Koechlin* druckt man Kaliumbichromat verdickt auf das Gewebe auf, trocknet und passirt ein Bad, welches Schwefelsäure und Oxalsäure enthält; die durch die Schwefelsäure frei werdende Chromsäure zerstört den Indigo. Die Oxalsäure hat hauptsächlich den Zweck, die frei werdende überschüssige Chromsäure zu reduziren und dadurch deren schädliche Einwirkung auf das Blau zu verhindern; zu diesem Zwecke sind noch eine ganze Reihe von anderen Zusätzen (Stärke, Melasse, Alkohol, Leiogomme) vorgeschlagen worden, von denen sich Leiogomme am besten bewährt hat.

Um ein rationelles Arbeiten nach dieser Methode zu ermöglichen, sind verschiedene Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. In erster Linie müssen die Stücke nach dem Druck möglichst vor der Einwirkung des Lichtes geschützt werden, ferner ist auf die Passage durch das Säurebad grosse Sorgfalt zu verwenden. Die Geschwindigkeit des Durchlaufens der Ware, sowie die Temperatur des Bades spielen eine grosse Rolle, auch muss die Ware nach der Passage durch das Säurebad sofort sehr gut gewaschen werden um das Angreifen der Faser durch die Säure zu vermeiden.

Verfahren zur Herstellung
von
Weiss- und Bunt-Ätzungen auf Färbungen mit Indigo rein B. A. S. F.

Nachstehend geben wir einige Vorschriften, bemerken aber ausdrücklich, dass die Art der Stoffe, die Arbeitsweise und spezielle Zwecke mannigfache Abänderung der Zusammensetzung dieser Ätzfarben nötig machen können.

Ätzweiss auf Dunkelblau.

Wasser (heiss) . .	1 500	Teile	
Bichromat . . .	3 000	»	
Krystallsoda . . .	2 800	»	oder
(calc. Soda . . .	1 000	»	und
Wasser	1 800	»	).

Hierzu nach dem Erkalten:

Hellgebr. Stärke .	1 400	Teile, angeteigt	
mit Wasser . . .	1 800	»	
kochen und auf .	10 000	»	stellen.

Ätzweiss auf Mittel- und Hellblau.

Wasser (heiss) . .	2 300	Teile	
Bichromat . . .	1 800	»	
Krystallsoda . . .	1 730	»	oder
(calc. Soda . . .	600	»	und
Wasser	1 130	»	).

Hierzu nach dem Erkalten:

Hellgebr. Stärke .	1 600	Teile, angeteigt	
mit Wasser . . .	2 300	»	
kochen und auf . .	10 000	»	stellen.

Die Farben können nach Bedarf coupirt werden.

Zum Illuminiren benutzt man Körperfarben, welche das folgende Säurebad auszuhalten im Stande sind: Chromgelb und Chromorange, Vermillon (Rotlack), Ocker, Chromgrün.

Als Fixirungsmittel dient folgende Albuminlösung:

1000	Teile	Albumin
1000	»	Wasser
25	»	Terpentin
25	»	Ammoniak

kalt gemischt und gut gerührt.

Ätzgelb.

100	Teile	Wasser
75	»	Bichromat
75	»	Krystallsoda, dazu
75	»	Stärke
100	»	Traganthschleim 6 %
1500	»	Chromgelb-Paste 60 %

gekocht, kalt gerührt. Hierzu (kalt)

750 Teile Albuminlösung.

Ätzrot.

1000	Teile	Wasser
200	»	Bichromat
200	»	Krystallsoda, dazu
2400	»	fein gepulv. Vermillon (Rotlack)
800	»	Stärke
300	»	Traganthschleim 6 %

kochen, kalt rühren, dann (kalt)

1400 Teile Albuminlösung hinzufügen.

Die Stücke passiren nach dem Druck ein Ätzbad von

Schwefelsäure 7—8° Bé,

das pro Liter etwa 50 gr. Oxalsäure enthält.

Temperatur 40—50° C., Dauer 1/2—2 Minuten.

Unmittelbar nach dem Säuern wird sehr sorgfältig gewaschen (ein- oder mehrmaliges Passiren der Waschmaschine).

Häufig wird auch die oxydirende Einwirkung der Chlor- resp. Bromsäure oder beider gleichzeitig zum Ätzen des Indigos benützt. Eine Vorschrift, die gute Resultate liefert, ist folgende:

In	1400	gr.	Gummilösung löst man
	150	»	chlorsaures Natron
	50	»	bromsaures Kali
	15	»	Ferridcyankalium
	225	»	Citronensaures Natron.

Nach dem Druck wird getrocknet, dann $^1/_4$ Std. bei $^1/_4$ Atm. gedämpft und gewaschen.

Für mittlere und helle Nüancen wird entsprechend coupirt.

Auch Ferridcyankali kann in alkalischer Lösung mit Erfolg zum Ätzen von Indigo angewendet werden. Eine Vorschrift, die sich zum Ätzen von hellen und mittleren Indigotönen gut eignet, ist folgende:

200	gr.	Ferridcyankalium werden in
600	»	British Gum-Lösung $^1/_1$ gelöst und dann
200	»	Wasserglas 40° zugesetzt.

Nach dem Aufdruck wird getrocknet, $^1/_4$ Stunde bei $^1/_4$ Atm. gedämpft und gewaschen.

In jüngster Zeit bringen die *Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse* Dampfätzfarben für Indigo in den Handel, mit denen sehr gute Resultate erzielt werden können. Wir verweisen auf die von den genannten Fabriken herausgegebenen Musterkarten mit Vorschriften.

Ätzen von Indigo mit gleichzeitiger Fixation von Thonerde zur Erzeugung von Alizarinrot auf Indigo.

Ätzfarbe:	90	cc.	bromsaure Thonerde 38° Bé
	75	gr.	Verdickung
	4,5	»	Magnesiumcarbonat (Pulver).

Die Farbe wird unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade bei ca. 70° C. $^1/_2$ Stunde behandelt, bis sie anfängt schwach gelb zu werden.

Nach dem Druck wird getrocknet und im Mather-Platt während ca. 5 Minuten gedämpft, hierauf durch ein Bad, welches

10	gr.	Kreide und
3	»	Natriumphosphat pro Liter Wasser

enthält, passirt, gut gewaschen und mit Alizarin und Zusatz der doppelten Menge (vom Gewicht des Alizarinrot) Türkischrotöl gefärbt.

Man geht kalt ein, erwärmt in einer halben Stunde auf 60° C. und bleibt 1 Stunde bei dieser Temperatur; hierauf wird gewaschen, getrocknet und 1/2 Stunde bei 1/4 Atm. gedämpft. Seifen und Fertigmachen; für helle Indigotöne wird entsprechend coupirt.

Chromat-Nitrosaminrot-Ätze auf Mittelblau Indigogrund.

Man klotzt zuerst den geküpten Stoff mit folgender Naphtollösung:

150	gr.	Beta-Naphtol löst man in
150	»	Natronlauge 38° Bé und
2000	»	Wasser von ca. 50° C., alsdann giebt man
500	»	Türkischrotöl F. hinzu, filtrirt und stellt mit
7200	»	kaltem Wasser auf
10000	gr.	
		= 10 Liter ein.

Nach dem Klotzen wird getrocknet und mit folgender Ätzmasse bedruckt:

I.	800	gr.	Nitrosaminrot 25 % werden mit
	2000	»	kaltem Wasser verdünnt; hierzu rührt man
	370	»	Salzsäure 10° Bé ein und lässt 10 Min. stehen alsdann wird filtrirt und mit
	330	»	Wasser auf 3500 gr. gestellt.

Andererseits löst man

II.	1000	gr.	Bichromat in
	5500	»	British Gum-Verdickung 50:100 und rührt Lösung I in Paste II ein.

Aufdrucken, trocknen und breit durch folgende 80° C. heisse Säurelösung passiren.

Säuremischung.

25 gr. Schwefelsäure 66° Bé } pro Liter Wasser.
25 » Oxalsäure }

Dann wird sehr gut gespült, leicht geseift und nochmals gespült.

Buntätzdruck auf Küpengrund,

hergestellt mittelst Nitrosaminrot ohne vorherige Naphtolirung des Stoffes.

Druck-Vorschrift.

Auf den geküpten Stoff druckt man ein beliebiges Muster mit folgender Druckpaste auf:

150	gr.	Beta-Naphtol werden in der Kälte mit
150	»	Natronlauge 38° Bé und
8400	»	Traganthschleim 5 % behufs Lösung gut verrührt.
		Hierzu fügt man
800	»	Nitrosaminrot in Teig pat. nebst
500	»	Türkischrotöl F und rührt nochmals gut durch.
10000	gr.	

Nach dem Aufdruck wird bei ca. 50° C. (40° R.) getrocknet und dann sofort in dem gewünschten Muster mit Bichromat überdruckt.

Ätzfarbe.

1500	gr.	Natriumbichromat in
5800	»	heissem Wasser lösen und
2700	»	British Gum einrühren
10000	gr.	

Nach dem Aufdruck trocknen und nunmehr ein ca. 80° C. (64° R.) heisses Bad von

25	gr.	Schwefelsäure 66° Bé	pro Liter Wasser
25	»	Oxalsäure	

passiren.

Man erhält an den Stellen, an denen Nitrosaminrot auf Indigo liegt und mit Bichromat überdruckt ist: Rot; an den Punkten, an welchen Bichromat direkt auf Indigo sitzt: Weiss.

Diejenigen Stellen der Indigo-Färbung, an denen Nitrosaminrot nicht mit Bichromat überdruckt ist, werden je nach dem Grade der durch eine grössere oder geringere Zeitdauer bedingten, mehr

oder minder vollständigen Entwicklung des Rotdruckes heller oder dunkler erscheinen und es wird demgemäss das Blau unter Umständen bis zu Blauschwarz resp. Braunschwarz getrieben.

Bemerkungen.

Von der Nitrosamindruckfarbe wird nur das nötige Quantum hergestellt und möglichst innerhalb 6 Stunden verwendet. Die Druckfarbe ist veränderlich und zersetzt sich unter zunehmender Rotfärbung: Die Zersetzung wird durch Wärme und saure Dämpfe beschleunigt.

Die Mengen- und Temperaturverhältnisse der angeführten Säurepassage sind für eine Dauer von $^1/_2$ Minute berechnet. Soll bei niederer Temperatur oder mit geringeren Mengen Säure gearbeitet werden, so ist demgemäss eine entsprechend längere Dauer der Säurepassage vorzunehmen.

Buntätzdruck auf Küpengrund mittelst Zinnsalz.

Indigo kann auch mittelst Zinnsalz geätzt werden; hierfür dient folgende

Druck-Vorschrift:

80—250	gr.	Farbstoff werden mit
400	»	Weizenstärke
500	»	Wasser
2000	»	Türkischrotöl F und
100	»	Glycerin angeteigt und behufs Lösung des Farbstoffes einige Minuten auf ca. 70° C. (56° R.) erwärmt.
		Hierauf giebt man
4700	»	Zinnsalz und
2600	»	essigsaures Natron kryst.

zu und erwärmt weiter, bis die Druckmasse die nötige Konsistenz erreicht hat.

Das Gesamt-Gewicht der Verdickung soll nach dem Erkalten 10 Ko. betragen.

Nach dem Aufdruck wird gut getrocknet und sofort 2 Stunden ohne Druck gedämpft. Hierauf lässt man die Ware ein Bad passiren, das pro Liter Wasser 20 gr. Tannin enthält, quetscht ab, behandelt einige Minuten in lauwarmer Lösung von 10 gr. Brechweinstein pro Liter Wasser und spült gut.

Bemerkungen.

Die vorstehend angegebene Menge Zinnsalz und essigsaures Natron wird je nach der Intensität des Küpengrundes und der Arbeitsweise (Rouleau- oder Handdruck) Verschiebungen erleiden.

Die Zeitdauer des Dämpfens ist ebenfalls von obigen Faktoren abhängig. Schliesslich erwähnen wir noch, dass möglichst trockener Dampf am vorteilhaftesten wirkt.

II. Herstellung der Reservageartikel *) (sogen. Blaudruck) mit Indigo rein B. A. S. F.

Um weisse und farbige Muster auf blauem Grunde zu erhalten, kann man in der Weise verfahren, dass man die Gewebe vor dem Färben an den Stellen, die andersfarbig erscheinen sollen, mit einer Reserve (Schutzpapp) bedruckt, welche eine Berührung der Küpe mit der Faser und dadurch ein Anfärben derselben verhindert. Nach dem Färben wird die Reserve durch geeignete Mittel entfernt. Die Kunst des Färbers besteht darin, die Fabrikation so zu leiten, dass das Weiss, bezw. die anderen Farben, möglichst rein und scharf heraus kommen.

---

*) Eine sehr ausführliche Behandlung des Reservagedruckes findet sich in *Persoz, Traité de l'impression III, S. 31 ff.* und *Dépierre, Teinture et impression III, S. 439 ff.*, woselbst eine grosse Anzahl von Vorschriften für Reserven angegeben sind.

Diese Art der Färbereitechnik ist sehr alt. Schon die Indier übten sie, indem sie mit der Hand eine Harzreserve auf den Stoff brachten, dann in der Küpe färbten und schliesslich die Reserve durch Kochen der gefärbten Stoffe mit Wasser entfernten. Ähnliche Verfahren sind noch heute unter den eingeborenen Färbern des Orients gebräuchlich.

Der Reservageartikel, obwohl durch die Konkurrenz des Ätzartikels bedroht, wird heute noch an vielen Orten, besonders in Deutschland, hergestellt. Man rühmt ihm nach, dass das Verfahren den Stoff gar nicht angreift und ein sehr schönes Weiss liefert. Als Nachteil ist zu bezeichnen, dass man mit Reserven nur gröbere Muster erzielen kann; die feinen Dessins des Ätzdruckes sind auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Harzreserven werden in den europäischen Ländern wohl nur für weissblaue Seidenstoffe angewendet. Für Baumwolle und Leinen, mit denen wir uns hier beschäftigen, dienen ausnahmslos Zusammensetzungen, die als Bindemittel ein wasserlösliches Verdickungsmittel, besonders Gummi, enthalten. Die Reserven bestehen aus

1. einem unlöslichen Körper, der bei der Küpenfärbung als mechanisches Schutzmittel, bei der späteren Operation der Illuminirung aber auch unter Umständen als Farbenerzeuger wirkt: Pfeifenthon (Chinaclay), schwefelsaures Blei;
2. einem Oxydationsmittel: Kupfersalze, denen häufig zur doppelten Umsetzung Bleisalze zugefügt werden. Gebräuchlich sind Kupfer-sulfat, -acetat, -nitrat; Blei-acetat und -nitrat;
3. dem Verdickungsmittel, meistens Senegal-Gummi, seltener ein Gummisurrogat. Man pflegt anzunehmen, dass nur die Anwendung eines guten, reinen Gummis ein schönes Weiss ermögliche. Das Gummiwasser hat eine Konzentration von 1:1.

Der Pfeifenthon wird mit Wasser zu einem zarten Brei angeteigt, dazu setzt man die Salze in fein gepulvertem Zustande, event. noch Bleisulfat in Teig, mischt alles recht gut und giebt schliesslich die Verdickung zu. Die Masse wird eine Zeit lang auf dem Wasserbade unter gutem Umrühren bis zur vollkommenen Lösung der Kupfer- und Blei-Salze erwärmt und zugleich mit

Wasser auf die gewünschte Konsistenz gestellt. Häufig fügt man noch etwas Öl oder Fett hinzu, um den Papp geschmeidig zu machen.

Das Auftragen der Reserven auf den Stoff erfolgt durch Handdruck, auf der Perrotine und auf dem Rouleau. Im letztgenannten Falle müssen die Walzen tief gravirt sein.

Das hauptsächliche Genre, das mittelst Reservagedruckes hergestellt wird, ist der Artikel Weiss-Dunkelblau, ein- oder zweiseitig, der typische Blaudruck. Ausser Weiss können noch Hellblau (sog. Halbreserve), Gelb, Orange, Grün und Olive erhalten werden. Ein Rot ist nicht zu erreichen.

Erprobte Rezepte für Reserven sind in grosser Zahl veröffentlicht, ohne dass ein bestimmtes Verhältnis als das unbedingt beste bezeichnet werden kann. Nachstehend geben wir einige Vorschriften, die stets gute Resultate liefern.

1. Bleifreie Reserve für Weiss.

30	Teile	Pfeifenthon (Chinaclay)	
30	»	Wasser	
10	»	Kupfersulfat (Blaustein)	in fein gepulvertem Zustand
5	»	Kupfernitrat	
35	»	Gummiwasser 1 : 1.	

Man erwärmt auf dem Wasserbade und stellt etwa auf 100 bis 110 Teile ein.

2. Bleihaltige Reserve für Weiss und Gelb.

20	Teile	Pfeifenthon	
20	»	Wasser	
10	»	Kupfersulfat	fein gepulvert
10	»	Bleinitrat	
20	»	Bleisulfat in Paste von ca. 60 %	
20	»	Gummiwasser 1 : 1.	

Die Bleisulfatpaste wird hergestellt, indem man die heissen Lösungen von 38 Teilen Bleizucker und 33 Teilen kryst. Glaubersalz (bezw. 15 Teilen calcinirtem) mischt, den sich rasch

absetzenden Niederschlag mehrmals durch Decantiren mit Wasser auswäscht und die Masse auf einem Filter zu einer festen Paste ablaufen lässt, deren Gehalt man ungefähr zu 60 % annehmen kann.

3. Bleihaltige Weissreserve.

25	Teile	Pfeifenthon, mit Wasser gut angeteigt	
8	»	Kupfersulfat	fein gepulvert
8	»	salpetersaures Blei	fein gepulvert
8	»	Bleizucker	fein gepulvert
$^1/_4$—$^1/_2$	Teil	Fett oder Öl	
14	Liter	Gummiwasser 1 : 1	
12—18	»	Wasser.	

4. Eine sehr feststehende, in der Praxis erprobte Reserve für Weiss und Gelb

ist die folgende:

6	Teile	Pfeifenthon
3	»	Grünspan
2	»	Alaun
2	»	schwefelsaures Kupfer (Blaustein)
5	»	salpetersaures Blei
4	»	Bleizucker
$2^1/_2$	»	Gummi.

Pfeifenthon, Grünspan und Gummi, fein gepulvert, werden je allein für sich mehrere Tage eingeweicht, der Grünspan unter Zusatz von etwas Essig; von Alaun und schwefelsaurem Kupfer macht man heisse konzentrirte Lösungen. Man knetet die ersteren drei sorgfältig zusammen, setzt den Alaun und das schwefelsaure Kupfer zu, erwärmt zum Kochen, rührt das salpetersaure Blei und später den Bleizucker zu, rührt kalt und schlägt durch ein Sieb. Wasser wird so viel genommen, als zur Erreichung der verlangten Konsistenz nötig ist.

5. Weissreserve mit Gummisurrogaten.

25	Teile	Wasser
11,5	»	Kupfersulfat
3	»	Bleizucker, wenn gelöst, auf
45	»	stellen. —
30	»	dieser Lösung
8	»	Weizenmehl
2	»	British Gum
2	»	essigs. Kalk in Lösung 6° Bé
1	Teil	Olivenöl.

Kochen und mit Wasser einstellen.

Im Ganzen ist die Verwendung von anderen Verdickungsmitteln als Gummi nicht zu empfehlen.

6. Reserve für Orange.

10	Teile	Pfeifenthon	
10	»	Wasser	
10	»	Kupfersulfat	fein gepulvert
10	»	Bleinitrat	fein gepulvert
50	»	Bleisulfat in Paste 60 % (siehe No. 2)	
10	»	Gummiwasser 1:1.	

Über den Grad der Konsistenz, den die Reserven besitzen sollen, lässt sich keine genaue Angabe machen. Im Ganzen ist eine geschmeidige Beschaffenheit, etwas dünnflüssiger als die der gewöhnlichen Druckfarben für das Rouleau, erwünscht. Durch längeres oder kürzeres Erwärmen, bezw. durch verschiedenen Wasserzusatz kann man die Konsistenz nach Belieben einstellen.

Um Weiss auf Blau zu erhalten, druckt man beispielsweise die Reserve No. 2 auf*), lässt trocknen, hakt auf den Sternreif und geht zuerst in eine sog. Netzküpe ein, zu welcher man eine alte abgeblaute Küpe oder einen besonderen Ansatz, z. B. für 4500 Liter Wasser 5 Ko. calc. Soda und 15 Ko. Ätzkalk, nimmt. In der Netzküpe muss der Sternreif nachgeschraubt und der

*) Die zu bedruckenden Stoffe werden meistens vorher leicht gestärkt.

Stoff straff gespannt werden, damit sich die Windungen nicht berühren. Man beginnt dann mit dem Färben auf einer Tauch-Küpe mit Zink-Kalk- oder Vitriolansatz. (Siehe hierzu die betreffenden Abschnitte.) Die Züge dauern 5 bis höchstens 15 Minuten, damit sich der Schutzpapp nicht ablöst; nach jedem Zuge wird der Sternreif umgekehrt. Für ein ganz tiefes Dunkelblau giebt man bis zu 12 Zügen. Um eine mehr bräunliche Nüance zu erreichen, beginnt man gleich auf einer farbstarken Küpe und macht auf dieser — also bei abnehmender Farbstärke — fertig, für Rotstich geht man von schwächeren zu stärkeren Küpen und endigt auf einer starken, frisch angesetzten Küpe.

Nach dem Färben wird der Stoff über dem Cylinder oder sonstwie getrocknet, wodurch die Farbstärke wesentlich gewinnt. Es folgt dann eine Behandlung in 2 Säurebädern zur Entfernung des Schutzpappes.

1. Sauerbad:

2 gr. Schwefelsäure 60° Bé im Liter, Temperatur 40° C.

2. Sauerbad:

1 gr. Schwefelsäure 66° Bé im Liter, Temperatur 30° C.

Hierauf gutes Spülen mit Wasser.

Gelb wird auf der Faser durch die Wirkung von Bichromat auf Bleisulfat erzeugt.

Der Stoff wird mit einer bleihaltigen Reserve, z. B. No. 2, bedruckt, gefärbt, gesäuert und gewaschen wie angegeben. Man geht zunächst für etwa 10 Minuten im Kalkwasser ein (1 gr. Ätzkalk pro Liter) und darauf in ein Chrombad von 35° C., welches im Liter 2 gr. Bichromat enthält. Der Stoff verweilt darin etwa 20—25 Minuten; um ein recht klares Gelb zu erhalten, setzt man dem Chrombad gern etwas Salzsäure zu (pro 100 Liter 25 cc. conc. Salzsäure).

Orange ist ein basisches Bleichromat. Man verfährt beim Orangiren zweckmässig nach dem sogen. rheinischen oder Einbadverfahren. Das Chrombad wird erhalten, indem man pro Liter

Wasser 10 gr. Bichromat und 40 gr. Kalk zusammen aufkocht und nach dem Absetzen die klare Lösung benützt. Die mit Orangereserve No. 6 bedruckten, gefärbten, gesäuerten und gewaschenen Stücke laufen in einer Rollenstande durch das kochende Chrombad, in dem sie ½ bis höchstens 1 Minute verweilen, so lange, bis sich ein schönes, volles Orange entwickelt hat. Ein längeres Verweilen im Bade schädigt den blauen Boden.

Hellblau kann in befriedigender Weise nur dadurch hergestellt werden, dass man hellblau vorfärbt, trocknet und ohne zu waschen darauf eine Reserve setzt und dann weiter auf Dunkel färbt. Grün wird aus Hellblau und Gelb, Olive aus Hellblau und Orange erhalten.

Es lässt sich leicht erkennen, dass mit den geschilderten Prozessen eine Reihe von farbigen Effekten zu erreichen sind, von denen wir nachstehend einige anführen:

1. Weiss-Hellblau-Dunkelblau.

Reserve No. 1 oder 2 auf den ungefärbten Stoff, hellblau färben, darauf abermaliger Reserve-Druck, (No. 1 oder 2), dann auf Dunkel färben.

2. Weiss-Grün-Dunkelblau.

Bleifreie Reserve auf den ungefärbten Stoff, hellblau färben, darauf eine bleihaltige Reserve (No. 2), dunkel färben und auf Gelb chromiren.

3. Weiss-Olive-Dunkelblau.

Ebenso, auf Hellblau eine bleihaltige Orangereserve (No. 6), später orangiren.

4. Weiss-Gelb-Dunkelblau.

Auf den ungefärbten Stoff werden eine bleifreie (No. 1) und eine bleihaltige Reserve (letztere für Gelb, z. B. No. 2) aufgedruckt. Man färbt in der gewünschten Nüance und chromirt auf Gelb.

5. Weiss-Orange-Dunkelblau.

Ebenso, unter Verwendung einer bleihaltigen Orangereserve (No. 5) und nachfolgendem Orangiren.

6. Hellblau-Olive-Dunkelblau.

Auf den hellblau vorgefärbten Stoff setzt man eine bleifreie Weiss- (No. 1) und eine bleihaltige Orangereserve (No. 5), färbt dunkel und orangirt.

7. Hellblau-Gelb-Dunkelblau.

Auf den ungefärbten Stoff eine bleihaltige Gelbreserve (No. 2), hellblau färben. Darauf eine bleifreie Weissreserve (No. 1), dann dunkel färben und auf Gelb chromiren.

8. Gelb-Grün-Dunkelblau.

Auf den ungefärbten Stoff eine bleihaltige Gelbreserve (No. 2), hellblau färben, darauf die gleiche Reserve No. 2, dunkel färben, auf Gelb chromiren.

Das Reservageverfahren wird sehr oft mit dem Ätzverfahren kombinirt, wodurch man eine grosse Mannigfaltigkeit von farbigen Effekten erzielen kann.

Um festzustellen, ob Farben auf der Faser nach dem Reservageverfahren hergestellt sind, genügt es, den Stoff in verdünnte warme Salzsäure einzulegen: Gelb wird weiss, Orange wird zuerst gelb, dann weiss, Grün wird hellblau, Olive zuerst grün, dann hellblau. In den letzten beiden Fällen darf man nicht zu starke Säure nehmen, weil sonst die aus dem Bleichromat abgeschiedene Chromsäure den hellen Indigogrund weiss ätzen würde. Durch einige Versuche wird man rasch die richtige Konzentration der Säure (etwa 1 Teil gew. Salzsäure, 5 Teile Wasser, Temperatur 40° C.) herausfinden.

III. Direkter Aufdruck von Indigo.

Die ersten Versuche zur Verwendung des Indigos als Druckfarbe datiren von dem Anfang des 18. Jahrhunderts; sie beruhten auf der schon lange in der Färberei benützten Eigenschaft des Indigos, mit reduzirenden Mitteln Küpen zu geben. Diese Küpe wurde auf den Stoff aufgestrichen oder aufgedruckt und dann der Indigo durch Hängenlassen an der Luft, sowie durch Waschen in Wasser entwickelt. Das älteste bekannte Verfahren war das

Pinselblau oder **Schilderblau,**

welches im Anfang des 18. Jahrhunderts aufkam. Der Indigo wurde in einer Mischung von Schwefelarsen und Kalilauge (Oppermentküpe) aufgelöst, die Lösung mit Gummi entsprechend verdickt und mit Pinseln auf den Stoff aufgestrichen. Die Entwickelung und Fixation des Farbstoffes geschah durch Einhängen der Stoffe in fliessendes Wasser.

Zu dem

Fayenceblaudruck,

am Ende des vorigen Jahrhunderts in England ausgeführt, diente eine aus Indigo mit Eisenvitriol und Kalk hergestellte Küpe (Vitriolküpe).

Das

Solidblauverfahren,

ebenfalls aus England stammend, 1826 auf dem Kontinent eingeführt, beruht auf der Verwendung einer Küpe aus Indigo mit Zinnoxydulhydrat, Zucker und Alkalilauge.

Von verschiedenen Seiten sind noch eine Anzahl von Druckverfahren vorgeschlagen worden, so z. B. von

Schützenberger und **Lalande,**

Aufdruck von Indigo, durch Hydrosulfit reduzirt (Hydrosulfitküpe),*)

*) Ein ähnliches Verfahren ist in dem Amerik. Patent No. 522 042 v. 26. VI. 94 von *Blanchon & Allegret* niedergelegt.

von

Prudhomme,

welcher die Reduktion des Indigos durch Glycerin und Natronlauge mittelst eines Dämpfprozesses bewirkt.

Alle die genannten Verfahren, welche zum Teile in grossem Maasstabe ausgeführt wurden, haben sich auf die Dauer nicht praktisch bewährt.

Im Anfang der 80er Jahre kam das sogenannte

Glucose- oder Schlieper & Baum'sche Verfahren

auf, welches sich heute noch vielseitiger Anwendung erfreut; es besteht in der Reduktion des Indigos durch Traubenzucker und Alkalilauge.

Ferner wurde im Jahre 1898 in der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik ein Verfahren erfunden, nach welchem Indigo mit Natronlauge aufgedruckt und durch Dämpfen fixirt wird.

Dr. W. Elbers (in Firma *Hagener Textilindustrie vorm. Gebr. Elbers, Hagen i. W.)* fand, dass sich durch Aufdruck von Indigo mit animalischen oder vegetabilischen Ölen und Fetten, z. B. Olivenöl und Dämpfen, sehr echte graue Töne erzielen lassen. Das Verfahren wurde patentirt (D. R. P. No. 101190 und 106708) und von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik übernommen.

Mehr historisches und theoretisches Interesse bietet das Druckverfahren mit

Propiolsäure,

welche durch Reduktionsmittel (xanthogensaures Natron) in alkalischer Lösung in Indigo übergeht; es wurde eine Zeit lang praktisch ausgeführt, aber wegen verschiedener Übelstände wieder gänzlich aufgegeben.

Zum Schlusse möge noch ein von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik ausgegebenes Produkt genannt werden, das

Indophor,

welches durch Oxydationsmittel in alkalischer Lösung auf der Faser in Indigo übergeführt werden kann.

A. Methode von Schlieper & Baum.

(Glucoseverfahren.)

In den 40er Jahren wurde von *Fritzsche* eine Methode zur Indigoanalyse vorgeschlagen, nach welcher der Indigo durch eine Mischung von Traubenzucker, Alkohol und Alkalilauge reduzirt wird. Dieses Verfahren wurde 1863 von *Leese* praktisch zum Indigodruck benützt; die Einführung in die Grossindustrie geschah durch die Firma *Schlieper & Baum*, Elberfeld, welche das Verfahren 1883 im *Bull. de Mulhouse* veröffentlichte *).

Das Verfahren beruht, wie schon erwähnt, auf der Reduktion des Indigoblaus zu Indigweiss mittelst Traubenzucker und Alkali auf der Faser und darauffolgende Wiederoxydation des Indigweiss zu Indigoblau. Der einfachste Weg, Aufdruck des mit Traubenzucker und Natronlauge reduzirten Indigos, ist wegen der leichten Veränderlichkeit dieser Druckfarbe (Ausscheidung von Indigblau an der Luft) nicht gangbar; es ist daher notwendig, den Indigo und das Reduktionsmittel getrennt auf die Faser zu bringen und auf derselben durch geeignete Operationen die Reduktion zu bewirken. Diese Aufgabe wird in folgender Weise gelöst.

Man imprägnirt (klotzt) den zu bedruckenden Stoff mit einer Lösung von Traubenzucker in Wasser, trocknet und druckt nun in üblicher Weise den mit Natronlauge versetzten verdickten Indigo auf. Nach dem Trocknen wird der bedruckte Baumwollstoff in einem besonders konstruirten Schnelldämpfapparate kurze Zeit gedämpft, wobei die Reduktion des Indigos durch den Traubenzucker und die Natronlauge stattfindet. Um das auf der Faser befindliche Indigweiss in Indigoblau zu verwandeln, wird der Baumwollstoff in viel, am besten fliessendem Wasser gewaschen, wobei der im Wasser gelöste Sauerstoff der Luft die Oxydation bewirkt.

Das vorstehend in grossen Zügen beschriebene Verfahren erfordert einige Vorsichtsmaassregeln, von deren Beachtung das Gelingen abhängt.

---

*) *Bull. de Mulhouse (1883) 53, S. 585, 600; Dingler (1883) 250, S. 373.*

Die Stärke der Traubenzuckerlösung richtet sich nach der Intensität der zu erzielenden Nüance; für helle Töne genügt eine Lösung von

100 gr. Traubenzucker
1 Liter Wasser,

für mittlere Töne nimmt man eine solche von

150 gr. Traubenzucker
1 Liter Wasser,

während für dunkle Töne

200 gr. Traubenzucker
1 Liter Wasser

erforderlich sind. Der präparirte Stoff wird bei 40—50 ° C. gut getrocknet.

Die Druckfarbe wird in der Art hergestellt, dass man zuerst das Verdickungsmittel (gebrannte Stärke, British Gum) mit kaltem Wasser gut anrührt, dann die Natronlauge zufügt, 1/4 Stunde auf 60—80 ° C. erwärmt und nach dem Abkühlen die Verdickung mit den erforderlichen Mengen Indigo rein 20 % zusammen mischt; zweckmässig lässt man die fertige Druckfarbe einige Tage stehen, weil dadurch der Indigo (durch die Wirkung der Natronlauge) noch feiner verteilt wird. Die Druckfarbe wird durch das Stehen oft etwas zu dick, man erwärmt sie daher kurz vor dem Gebrauch, wodurch sie wieder dünnflüssiger wird.

Der Aufdruck des Indigos geschieht in üblicher Weise; das Trocknen soll bei gewöhnlicher Temperatur (nicht über 30 ° C. (24 ° R.) geschehen. Besonders wichtig für den Ausfall der Arbeit ist das Dämpfen. Bei dieser Operation bildet sich durch die reduzirende Wirkung des Traubenzuckers und der Natronlauge aus dem Indigo das Indigweiss; der Sauerstoff der atmosphärischen Luft wirkt diesem Prozesse entgegen, es ist also geboten, das Dämpfen in einer möglichst luftfreien Atmosphäre vorzunehmen. Ferner wird die Reduktion des Indigos in einer sehr feuchten Atmosphäre wesentlich erleichtert. Diese beiden Bedingungen werden durch eine eigenartige Konstruktion

des Dämpfapparates erfüllt. Derselbe, ähnlich einem *Mather-Platt*'schen Schnelldämpfer, erhält ausser den gewöhnlichen Dampfeinströmungen noch einen auf dem Boden liegenden Wasserbehälter; derselbe wird mit Wasser gefüllt, welches durch direkten Dampf zu lebhaftem Kochen gebracht werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, grosse Mengen von feuchtem Dampf zu erzeugen. Um die durch den Stoff mitgeführten geringen Mengen von Luft möglichst unschädlich zu machen, hält man die Abmessungen des Dämpfapparates möglichst klein; der Dampf wird dadurch beständig erneuert und führt die mitgebrachte Luft rasch fort. Die schädlichen Wirkungen von etwa condensirtem Dampf (Wassertropfen) verhütet man durch Anbringen von Siebböden über den Dampfeinströmungen, sowie durch eine heizbare Platte als Decke des Apparates.

Bevor man die Stoffe in den Dämpfapparat bringt, ist es notwendig, einige Zeit (1—2 Stunden) den Dampf durch den Apparat streichen zu lassen, damit einerseits die Luft möglichst ausgetrieben, andererseits der Apparat gut vorgewärmt wird.

Die Stoffe werden in 30—40 Sekunden durch den Apparat gezogen; längere Dämpfdauer wirkt ungünstig. Die Farbe des Druckes soll gelblich braun sein; grünlich olive Färbung deutet ungenügende Reduktion des Indigos an.

Der Indigo befindet sich nun auf der Faser als Indigweiss; zur Entwicklung und gleichzeitigen Fixirung wird der Stoff durch fliessendes Wasser gezogen, wobei der im Wasser gelöste Sauerstoff die Oxydation bewirkt. Es ist unbedingt notwendig, im Anfang das Waschwasser stetig zu erneuern, also in fliessendem Wasser zu waschen, einerseits, weil sonst nicht die genügende Menge Sauerstoff zur Oxydation des Indigweiss vorhanden wäre, andererseits, weil sich bei ungenügenden und nicht erneuten Wassermengen aus dem Traubenzucker und der Natronlauge mit geringen Mengen von Indigo eine schwache Küpe bildet, welche das Weiss des Stoffes mehr oder weniger blau anfärben würde.

Zum Schlusse wird der Stoff in reinem Wasser gut gespült und wenn nötig geseift.

Druckvorschrift
für
Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 % auf Baumwollstoff.

Die Ausführung der einzelnen Operationen geschieht zweckmässig nach folgenden Verhältnissen:

1. Traubenzuckerpräparation.

Der Baumwollstoff wird mit einer Lösung von

100—200 gr. Traubenzucker (je nach der gewünschten Nüance)
in 1 Liter Wasser

geklotzt und bei ca. 40—50 ° C. (32—40 ° R.) getrocknet.

2. Aufdruck.

a) Verdickung S.

Man rührt

320 gr. gebrannte Stärke oder British Gum mit
340 cc. Wasser an, setzt langsam
1 Liter Natronlauge 45 ° Bé

zu, erwärmt $^1/_4$ Stunde auf 60—80 ° C. (48—64 ° R.) und siebt sorgfältig durch ein Metallsieb ab.

b) Verdickung G.

Für helle Farben bedient man sich zweckmässig einer alkalischen Gummiverdickung (Senegal-Gummi). Dieselbe wird bereitet, wie folgt:

In 5 Liter Gummiwasser $^1/_1$ (Senegal-Gummi) werden vorsichtig
4 Liter Natronlauge 45 ° Bé

langsam unter gutem Rühren eingetragen. Man kühlt das Gefäss gut von aussen, so dass die Temperatur nicht über 25 ° C. steigt. Wenn sich die Masse erwärmt, wird das Gummi leicht klumpig und dadurch unbrauchbar.

c) Druckfarbe.

Die kalte Verdickung wird mit Indigo rein 20 % zusammengerührt und zwar für

Dunkelblau

190	Teile	Verdickung S
25	»	Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %

Mittelblau

225	Teile	Verdickung S
{ 10	»	Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %
{ 25	»	Wasser

Hellblau

225	Teile	Verdickung G oder S
{ 5	»	Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %
{ 12	»	Wasser.

Nach dem Drucke wird bei gewöhnlicher Temperatur (nicht über 30 ° C. (24 ° R.) getrocknet.

Für Dunkelblau dient auch die folgende Vorschrift:

80	Teile	gebr. Stärke, angeteigt mit
125	»	Wasser, werden versetzt mit
205	»	Natronlauge 45 ° Bé.

Die Masse erwärmt sich von selber genügend.

Hierzu giebt man langsam unter gutem Rühren

55 Teile Indigo rein in Teig 20 %,

rührt eine Zeit lang gut und siebt durch ein feines Metallsieb ab.

3. Dämpfen.

Das Dämpfen geschieht in dem vorstehend beschriebenen Apparate während 30—40 Sekunden. Die gedämpften Stoffe werden in fliessendem Wasser gut ausgewaschen, alsdann, wenn nötig, leicht geseift.*)

*) Über Indigodruck auf Türkischrot siehe *Wl. Trlapkine, Rongeage du rouge turc par la méthode alcaline. Rev. générale des mat. color. 1898, S. 4, 180, 350, 405.* — Auch als Buch erschienen.

B. Indigoaufdruck ohne Traubenzucker.

Es mag hier der interessanten Thatsache Erwähnung gethan werden, dass es gelingt, den Indigo auch ohne eine vorgängige Präparation mit Traubenzucker auf dem Stoffe zu fixiren. Unerlässlich für das Gelingen des Verfahrens ist ein luftfreier Dämpfapparat (Autoclav).

Druckvorschrift.

160	gr.	dunkelgebrannte Stärke anteigen mit
170	»	Wasser und langsam
500	»	Natronlauge 45° zugeben, ca. 15 Minuten erwärmen bis auf 70° C., worauf man die Masse durchsiebt. Behufs Aufdruck setzt man nun zu
850	»	obiger Verdickung
20—150	»	Indigo rein B. A. S. F. 20 %, erwärmt einige Minuten auf 40—50° C., damit die ganze Masse genügend dünnflüssig wird und stellt mit Wasser auf 1 Ko.

Nach dem Aufdruck wird bei 60° C. scharf getrocknet; man lässt zweckmässig die bedruckte Ware ca. 2 Stunden in dieser Temperatur.

Die Drucke werden nunmehr in trockene Mitläufer eingeschlagen und ca. 1 Stunde bei 1/4 Atmosphäre in luftfreiem, geschlossenem Dämpfer gedämpft, worauf in fliessendem Wasser gut gespült wird.

C. Indigograu.

Im Jahre 1898 fand *Dr. W. Elbers*, Hagen, ein Verfahren zum Aufdruck von Indigo unter Zusatz von vegetabilischen und animalischen Ölen. Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet und von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik übernommen; es eignet sich zum Aufdruck von Indigo auf Baumwolle, Wolle und Seide und liefert blaugraue Töne von hervorragender Lichtechtheit und für viele Zwecke auch genügender Waschechtheit. Das erzielte Grau verhält sich genau so, wie der in der Küpe gefärbte Indigo, man kann also alle Ätzartikel auf dem Indigograu her-

stellen. Das Indigograu lässt sich auch mit Druckfarben aus Alizarin- und Anilinfarben mischen, wodurch man mannigfache lichtechte Kombinationen, namentlich Modetöne, erzielen kann.

Das Verfahren beruht darauf, dass der Indigo mit vegetabilischen oder animalischen Ölen, am besten Olivenöl und einer entsprechenden Verdickung aufgedruckt wird. Durch einen einfachen Dämpfprozess wird das Indigograu fixirt. Um waschechtere Farben zu erzielen, wird der bedruckte und gedämpfte Stoff gemalzt und ausgewaschen und hierauf nochmals einem Dämpfprozess unterworfen.

Druckvorschrift

zur

Erzeugung echter grauer Töne mit Indigo rein B. A. S. F. 20 %
auf Baumwolle.

Der auf die übliche Weise zum Druck vorbereitete Baumwollstoff wird mit einer Druckfarbe aus

20— 50 gr. Indigo rein B. A. S. F. 20 %
20— 50 » Olivenöl
960—900 » Verdickung (Stärke- oder Mehlverdickung)

bedruckt, bezw. auf dem hot-flue geklotzt und getrocknet. Hierauf dämpft man ihn 1½—2 Stunden in einem Continue-Dämpfapparate oder besser 1½ Stunden in geschlossenen Dämpfapparaten bei ¾—1 Atmosphäre Überdruck, wäscht und seift wie üblich.

Für Artikel, die besonders waschecht sein sollen, wird der Stoff nach dem Waschen (Degummiren) nochmals 1—2 Stunden, am besten bei ¾—1 Atmosphäre Überdruck gedämpft, wodurch das Grau noch waschechter fixirt wird.

Die Druckfarbe für Indigograu kann allen anderen Tannin- oder Beizen- (Chrom-, Thonerde- etc.) Farben zugesetzt werden; man kann daher das Grau in Mischungen mit all diesen Farben verwenden.

Das nach obiger Vorschrift erzielte Grau kann ferner nach den bei Indigoblau (Färbung oder Druck) üblichen Verfahren (z. B. Chromsäureätzverfahren) weiss und farbig geätzt und illuminirt werden.

Druckvorschrift

zur

Erzeugung echter grauer Töne mit Indigo rein B. A. S. F. 20 %

auf Wolle.

Der auf die übliche Weise zum Drucke vorbereitete Wollstoff wird mit einer Druckfarbe aus

20— 50	gr.	Indigo rein B. A. S. F. 20 %
10— 20	»	Olivenöl
970—930	»	Verdickung (Stärke- oder Mehlverdickung)

bedruckt, getrocknet, 1 Stunde ohne Druck gedämpft und in der üblichen Weise fertig gemacht.

Die Druckfarbe für Indigograu lässt sich infolge ihres indifferenten Charakters zu Mischfarben mit allen anderen beim Wolldruck gebräuchlichen Farben verwenden.

XV.

Die Verwendung von Indigo rein B. A. S. F. in der Wollenechtfärberei.

Das Erscheinen des reinen, synthetischen Indigos (Indigo rein B. A. S. F.) auf dem Markte brachte für die Wollenechtfärberei eine sehr wesentliche Verbesserung und man kann heute sagen, dass bei Verwendung dieses, in Gehalt und Beschaffenheit immer gleichmässigen Farbstoffes die Resultate der modernen Küpenfärberei nicht mehr dem Zufalle überlassen sind, sondern weit mehr als früher auf zahlenmässiger Berechnung beruhen.

Für die Verwendung in der Gährungs-Küpe stellt die Badische Anilin- & Soda-Fabrik eine besonders geeignete Marke unter der Bezeichnung Indigo rein S dar. Diese Marke wird in 20%igem Teig oder, wo es Zoll- und Fracht-Verhältnisse erfordern, in Pulver geliefert. Indigo rein S ist hinsichtlich Gehalt und Ausgiebigkeit der gewöhnlichen Marke völlig gleich und zeichnet sich durch seine grosse Löslichkeit in der Gährungs-Küpe aus. Für letztere wird stets Indigo S empfohlen, zum Färben der Wolle in der Hydrosulfit-Küpe dient der gewöhnliche Indigo rein.

XVI.

Die Gährungsküpe.

Entwicklung.

In der Indigowollfärberei nimmt heute noch die Gährungsküpe die erste Stelle ein und ist nur für einzelne Spezialzweige von der Hydrosulfitküpe verdrängt worden; in England spielt letztere eine wichtige Rolle.

Es dürfte von Interesse sein, hier der Entwicklung der Gährungsküpe kurz zu gedenken, so weit die Überlieferung reicht, besonders da heutigen Tages noch in einzelnen Gegenden das eine oder andere alte Verfahren im Gebrauch ist.

Der Araber in Bagdad erwärmt seinen Indigo mit zuckerhaltigen Datteln und einem Präparat aus Baumrinde. Der kleinasiatische Türke wendet zum gleichen Zwecke Rosinen an, während der Hindu wiederum zur Dattel greift und dem Gemische dieser Frucht mit Indigo die Abkochung eines Pflanzensamens und Alkali zusetzt, das er durch Veraschen von Pflanzen bereitet.

In einer Vorschrift aus dem Jahre 1431 wird Honig als Gährungsmittel angegeben.

Nicht viel besser war die alte Waidfärberei unserer Vorfahren.

Bei der ersten Einfuhr von Indigo in Europa stand es mit der Kenntnis der Gährungsküpe noch recht schlecht, wovon heutigen Tages noch die Bauernküpe der Siebenbürger Sachsen Zeugnis ablegt.

So weit man nicht gezwungen war, Rohindigo gemeinschaftlich mit Waid zu verarbeiten, scheint die erwähnte primitive Küpenart allgemein verbreitet gewesen zu sein.

Der Siebenbürger Bauer reibt seinen Indigo in der Handschale, vermischt den Teig mit Soda- oder Pottaschelösung und Kalkmilch, um in kleinen Holzfässern die rohe ungewaschene Wolle mit dem Gemenge zu übergiessen. Nach längerem Stehen in warmen Räumen entwickelt sich in den zahlreichen, neben einander gestellten Fässern eine mässige Gährung, die nach und nach den Indigo zu Indigweiss reduzirt. Aus der Lösung desselben in dem gebildeten Ätznatron oder Ätzkali nimmt die Wollfaser den Farbstoff auf.

Ist aller Indigo verbraucht, so wird die Wolle herausgenommen, ausgedrückt und vergrünt. Die erhaltenen Nüancen sind zwar nicht schön, doch geschätzt wegen vorzüglicher Reibechtheit.

Es liegt auf der Hand, dass eine so unrationelle Färbeweise mit den sich mehrenden Ansprüchen fallen musste.

Aus dem — durch Landesgesetze erzwungenen — Verarbeiten von Indigo mit Waid entstand die Waidküpe der letzten Jahrhunderte, die neben der alten Soda- und Pottascheküpe lange in Gebrauch war und in vereinfachter Form heute noch angewendet wird.

Gegen Mitte der vierziger Jahre hat das Ansetzen und Führen der Gährungsküpe eine grosse Verbesserung durch die Anwendung des Zuckersyrups erfahren, welchen der Färber *B. Neumann* zuerst gebrauchte und empfahl. Die Arbeit wurde einfach und verhältnismässig sicher, so dass die alten Zusammenstellungen fast allgemein verlassen werden konnten.

Heute sind der Hauptsache nach nur noch zwei Arten der Gährungsküpe im Gebrauch.

Küpenansätze.

Wir haben es mit Absicht unterlassen, aus den älteren Zusammenstellungen, deren Zahl eine grosse ist, Beispiele der Küpenansätze anzuführen und wollen auch aus der modernen Grosspraxis nur zwei typische Sätze herausgreifen, um zunächst den Unterschied zwischen Waid- (Bastard-) und Sodaküpe zu zeigen.

a) *Waid- (Bastard-) Küpe.*

6000—8000 Liter Inhalt.

Waid	50 Ko.
Kleie	20 »
Solvaysoda	8 »
Kalk	3 »
Krapp	20 »
Indigo rein S 20 %	12 »

Mit Syrup, Kleie, Krapp unter Verwendung von Kalk und gelegentlicher Zugabe von Soda geführt.

b) *Sodaküpe.*

6000—8000 Liter Inhalt.

Syrup	8 Ko.
Kleie	20 »
Solvaysoda	14 »
Kalk	3 »
Krapp	6 »
Indigo rein S 20 %	12 »

Mit Syrup und Soda unter Verwendung von Kalk geführt.

In England ist die alte Waidküpe noch sehr verbreitet. Für Indigo rein B. A. S. F. hat sich folgender Ansatz sehr gut bewährt:

ca. 8000 Liter Inhalt (für Dunkelblau).

Waid	150 Ko.
Kleie	10 »
Solvaysoda	5 »
Kalk	3 »
Krapp	10 »
Indigo rein S 20 % . . .	20—45 »

Mit Kleie unter Verwendung von Kalk und gelegentlicher Zugabe von Soda geführt.

Wie bekannt, vertragen obige Sätze mancherlei Abänderungen und führen trotzdem mehr oder weniger sicher zum Ziele.

Nach jedem in der Praxis bewährten Ansatz für Naturindigo liefert Indigo rein S ein gutes Ergebnis. Bei der ersten Zusammenstellung eines Küpenansatzes wiegt man an Stelle eines Kilos Naturindigo, ohne Rücksicht auf dessen Reingehalt, drei Kilo Indigo rein S 20 % oder 600 gr. Indigo rein S in Pulver ab.

Ansetzen einer Küpe.

Beim Ansetzen einer neuen Waid- (Bastard-) oder Sodaküpe verfährt man durchaus gleich.

Das gut gereinigte Küpengefäss wird mit Wasser gefüllt. Man heizt auf etwa 70 ° C. (56 ° R.) und giebt in beliebiger Reihenfolge obige Zusätze zu, wobei der Waid vorher in kleine Stücke zerschlagen und in warmem Wasser (nicht über 70 ° C. heiss) mehrere Stunden eingeweicht wird.

Findet Indigo rein S in Pulverform Verwendung, so muss der Farbstoff — genau wie bei Pflanzenindigo — etwa 48 Stunden lang in der Kugel- oder Walzenmühle — Fig. 6 auf S. 139 — sorgfältig gemahlen werden. Ein geringer Zusatz von Ätznatron, etwa 20 gr., gelöst in 2 Liter Wasser, per 1 Ko. Indigo rein S in Pulver erleichtert das Anteigen.

Ist der Ansatz bestellt, so wird sorgfältig und lange gerührt und die Küpe mit gut schliessendem Deckel bedeckt, auf dem man Tücher, Säcke oder dergl. ausbreiten kann; dann überlässt man die Mischung ungestört sich selbst.

Nach etwa 24 Stunden wird aufgedeckt und man findet häufig schon nach dieser kurzen Zeit den ursprünglich bläulichrot aussehenden Küpeninhalt in lebhafter Gährung. Meist tritt flotte Gährung erst nach 30—36 Stunden ein, je nach lokalen Verhältnissen und Güte der Gährungsmittel.

Die Farbe der Küpenflotte ist gelblich geworden, der Geruch ist süsslich, der früher weisse Schaum ist hellblau und bleibt auf der Oberfläche stehen. Die Flüssigkeit wird nun sorgfältig aufgerührt und — falls die Gasentwicklung heftig war — mit wenig gesiebtem Kalkpulver versehen. Man lässt unter mässiger Gährung mehrere Stunden zugedeckt stehen.

Hat der Küpeninhalt eine gelbe Farbe angenommen, so ist die Reduktion von Indigo zu Indigweiss beendet. Unter stündlichem Rühren wird nun vorsichtig mit Ätzkalk ausgeschärft.

Die Bestimmung der notwendigen Kalkmenge ist Sache der Erfahrung, und es lässt sich hierüber nichts Bestimmtes sagen; in einem Falle wurden z. B. zusammen $4^1/_2$ Ko. Ätzkalk verbraucht.

Nach dem Ausschärfen ist die Küpenflotte klar und gelb, der Geruch ist stechend und schärfer geworden und erinnert unter anderem auch an Methylamin (Häringslake).

Die Oberfläche der Küpe hat sich mit einer dunkelblauen Haut (der Blume) überzogen, nach deren Entfernung auf der anfangs gelben Oberfläche ein Gewebe von sich bewegenden blauen Adern sichtbar wird. Die Gährung ist schwach geworden und sollte gerade noch aufrecht erhalten sein. Nach stellenweiser Entfernung der Haut soll sich diese sofort von neuem bilden; bei dem Schöpfen und Wiederausgiessen der Küpenflüssigkeit aus einer Kelle entsteht ein stehenbleibender, kupfriger Schaumring. Der zuletzt auslaufende Tropfen beim Ausgiessen der Kelle soll langsam durch Grün in Blau übergehen und der Bodensatz körnig, nicht schleimig, und gelb bis goldgelb sein. Die beste Temperatur zum Färben und Weiterführen ist 50 ° C. (40 ° R).

Man kann sich durch Färben einer Handvoll Wolle — dem Stahl (holl.: Staal = Muster) — von dem Stande der Küpe überzeugen.

Nunmehr wird eine Wollpartie gefärbt, die grünlichgelb bis goldgelb aus der Küpe kommen muss, um nach dem Lüften (Oxydiren) langsam durch Grün in Blau überzugehen. Mit Seife gewaschen, darf ein Handmuster nur wenig Farbstoff verlieren.

Nach unserer Erfahrung ist es nicht ratsam, in einer neu angesetzten Küpe häufiger zu färben, es empfiehlt sich vielmehr, nach der ersten oder zweiten Partie zur weiteren Beschickung zu schreiten, um nach und nach die Küpenflüssigkeit mit Indigo anzureichern. —

War bisher die Behandlungsweise bei Waid- (Bastard-) und Sodaküpe gleich, so treten nun kleine Unterschiede auf.

Weiterspeisen der Küpe.

Beide Küpen werden auf 50° C. (40° R.) erwärmt und mit je 8 Ko. Indigo rein S 20 % (1,6 Ko. Indigo rein S in Pulver, wie erwähnt, gemahlen) versehen. Bei der Waidküpe besteht der Zusatz aus 6 Ko. Syrup, 6 Ko. Kleie, bei der Sodaküpe nur aus 9 Ko. Syrup. Man lässt die gut zugedeckte Küpe nach sorgfältigem Rühren etwa drei Stunden treiben, rührt wiederum, um die Gährung — je nach Bedarf — durch Zugabe von Ätzkalk über Nacht in mässigen Grenzen zu halten. Am folgenden Morgen wird mit Kalk ausgeschärft und dann gefärbt. In vielen Betrieben werden die Küpen auch nachts nachgesehen, um erforderlichen Falls gerührt und mit Kalk versehen zu werden. Bei gutem Stand der Küpe können nunmehr die weiteren Indigochargen vergrössert werden. Man giebt 10, 12, 15 Ko. u. s. w. mit den entsprechenden Zusätzen, deren Mengen der Stand der Küpe vorschreibt. Die Indigomengen richten sich nach dem Umfang der Arbeit, die der Betrieb verlangt. Bei starker Beanspruchung und wenn die Küpe mit wenig Reduktionsmitteln, namentlich Krapp, angesetzt worden ist, kann die Flotte grüngelb bis gelbgrün aussehen, muss jedoch vollkommen klar bleiben. Sofern die erzielten Nüancen lebhaft sind und normal abwaschen, ist die Küpe auch dann in guter Verfassung, wenn die Flotte nicht die gewohnte goldgelbe Farbe zeigt.

Wichtig jedoch ist, dass die erfahrungsmässige Ergiebigkeit erhalten bleibt.

Da die Behandlung der Küpe nach dem ersten Nachsatz von Indigo sich nach lokalen Verhältnissen, nach der Beanspruchung und nicht zuletzt nach sachgemässer Führung richtet, ist es kaum möglich, hier mehr über die normale Weiterführung zu sagen. Jeder geübte Küpenfärber wird mit Indigo rein S gute Resultate erzielen, wenn er beim Führen der Küpe die Mengen der Gährungsmittel richtig wählt und beim Ausschärfen Vorsicht walten lässt.

Wir empfehlen, die Küpen eher milde, d. h. mit möglichst wenig Kalk zu führen, ohne natürlich die Gährung heftig werden

zu lassen. Zu milde Küpen lassen zu viel Farbstoff beim Waschen und Walken der Wolle abfallen.

Küpenbetrieb.

In den meisten Fällen ist der Küpenbetrieb wie folgt geregelt. Morgens um 6 Uhr wird gerührt und ausgeschärft; von 8 bis 11 Uhr wird gefärbt.

Das Färben wird — selbst bei Hellblau — in mehreren Zügen vorgenommen. Die Wolle zieht nur so lange Indigweiss aus der Lösung, bis ein gewisser Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Man ist zur Erzielung tiefer Töne gezwungen, erst das aufgenommene Indigweiss durch Vergrünen in Indigo überzuführen, um durch weitere Züge neue Mengen Farbstoff in der Wollfaser abzulagern.

Bei hellen Tönen giebt man schon im Interesse der Egalität mehrere Züge. Nüancen, in schwacher Küpe durch mehrere Züge erhalten, sind schöner und rotstichiger als solche, die beim rascheren Arbeiten in starken Küpen erzielt werden.

Da die Wolle Kalk aus der Küpe aufnimmt, ist es nun fast immer notwendig nachzuschärfen und zu rühren. Von 1/22 bis 4 Uhr wird wiederum gefärbt. Man beschickt von neuem mit Indigo und Gährungsmitteln und regulirt um 7 Uhr unter gutem Rühren die Nachtgährung durch Zugabe der notwendigen Kalkmenge, sofern nicht gleichzeitig mit dem Farbstoffe Kalk gegeben wurde. Vor dem Schärfen muss natürlich der Küpeninhalt auf die richtige Temperatur gebracht werden. Vor dem Erwärmen zu schärfen ist fehlerhaft, da der Kalk nachwirkt. Zweimal in der Woche setzt man beiden Küpenarten etwa 2 Ko. Solvaysoda zu. Gelegentliche Zugabe von Krapp richtet sich nach dem Stande der Küpe.

Die Waid- (Bastard-) Küpe liefert bei den ersten Wollpartien ein etwas trüberes, grüneres Blau als die Sodaküpe, da im ersteren Falle die Farbstoffe des reichlich verwendeten Waids und Krapps bemerkbar mitfärben. Nach kurzer Zeit ist kein Unterschied mehr in den Nüancen vorhanden.

Bei vorwiegend dunklen Farbtönen wird die Waidküpe vorgezogen, während die Sodaküpe bei helleren, lebhaften Nüancen bessere Dienste leistet.

Gährungsküpen sollten nicht länger als 5 Monate im Betrieb gehalten werden. Man blaut dann nach Möglichkeit aus und entfernt den Satz durch Ausfischen, wenn man es nicht vorzieht, die Küpe neu anzusetzen. Die Neuführung einer ausgefischten Küpe wird mit geringerem Zusatz ins Werk gesetzt und macht weniger Mühe als das Zusammenstellen einer neuen Küpe.

Vorgänge in der Gährungsküpe.

Die Führung der Gährungsküpe wird wesentlich erleichtert und Störungen werden seltener eintreten, wenn man sich die Vorgänge vor Augen hält, die sich in der Küpe abspielen.

Die bakteriologische Untersuchung einer grossen Anzahl von Küpenflüssigkeiten aus verschiedenen Gegenden liess stets das Vorhandensein von Bakterien erkennen, die, je nach der Ernährung, vielfach ähnlich, häufig verschieden in Form und Bewegung waren. Die Bakterien haben teils lange stäbchenartige Form, teils sind sie gekrümmt, sie kommen sowohl einzeln, als auch zu Ketten aneinandergereiht in der Küpenflüssigkeit vor und haben verschiedene Dicke. Diese Lebewesen haben die gemeinsame Eigenschaft, über 80 ° C. abzusterben; sie finden sich ausser in der Luft in Kleie, Krapp und Waid, und müssen nach dem jetzigen Stande unseres Wissens als die Erreger der Indigogährung angesehen werden. Syrup, Stärkemehl und Kleber in der Kleie, sowie auch die Extraktivstoffe im Waid und im Krapp dienen ihnen als Nährboden.

Auf den im Anhang befindlichen Tafeln geben wir die Zeichnungen einiger mikroskopischer Bilder dieser Bakterien wieder. Die rote Farbe ist den Bakterien nicht eigentümlich, sondern rührt von der Färbung des Präparates mit Fuchsin her, um das Bild anschaulicher zu machen.

Bei den verwickelten Vorgängen in der Gährungsküpe entsteht neben anderen Produkten Wasserstoff, der im Ent-

stehungszustande das Indigoblau zu Indigweiss reduzirt. Das aus Soda und Kalk in der Küpe gebildete Ätznatron bringt solches sehr leicht in Lösung, aus der dann die Wolle den Farbstoff aufnimmt. Organische Körper, die Indigo zu Indigweiss reduziren, konnten bisher nicht isolirt werden. Neben Wasserstoff treten Kohlensäure und organische Säuren auf, z. B. Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure etc. Der zur Reaktion notwendige Wasserstoff kann als Gas nicht sichtbar werden, weil er zur Bildung von Indigweiss dient, es ist deshalb der in Gasblasen bemerkbare Wasserstoff als überschüssig zu betrachten. Auch Kohlensäure tritt häufig gasförmig auf, und man unterscheidet so zwischen sichtbarer und unsichtbarer Gährung. Um sicher zu sein, dass genügend Wasserstoff gebildet wird, führt man die Gährung so, dass ein Überschuss der Gase entsteht, und hält die Küpe stets in mässigem Trieb.

Die Wirkung des beim Schärfen zugesetzten Ätzkalkes ist eine dreifache.

Zunächst hat Kalk die Eigenschaft, die Gährung zu mildern bezw. ganz aufzuheben.

Weiter neutralisirt Ätzkalk die bei der Gährung entstehenden Säuren.

Drittens liefert Kalk durch doppelte Umsetzung mit Soda Ätznatron, das Lösungsmittel für Indigweiss. Am Boden und an den Wänden älterer Küpen findet sich reichlich kohlensaurer Kalk abgelagert.

Wir sehen nun, dass eine stark treibende Küpe mehr Kalk zum Neutralisiren der Säuren nötig hat, als eine in schwacher Gährung befindliche. Ferner wird uns nun verständlich, dass eine stärkere Beschickung mit Indigo eine grössere Kalkmenge und vermehrten Zusatz von Soda notwendig macht.

Aus der Wirkung des Ätzkalkes erkennen wir den Einfluss, den ein Zuwenig oder Zuviel dieses Regulirungsmittels auf den Stand der Küpe ausübt.

Zu wenig Kalk wird die Gährung stürmisch werden lassen, die entstehenden Säuren werden nicht mehr neutralisirt, die Küpe kommt in saure Gährung, verliert hierdurch ihre reduzirende

Kraft und es scheidet sich Indigo aus seiner Lösung ab. Durch noch unaufgeklärte Vorgänge geht der kostbare Farbstoff ganz oder teilweise verloren.

Ein Überschuss an Kalk unterbricht die Gährung. Die Extraktivstoffe, sowie Indigweiss werden anscheinend durch überschüssigen Kalk ausser Wirkung gesetzt, die Küpe wird dunkel und versagt.

Die geschilderten Vorgänge zeigen, dass ein gutes Stück Erfahrung dazu gehört, um eine Gährungsküpe ohne Störung unter möglichster Ausnützung des Farbstoffes zu führen und die häufig verlangte, recht beträchtliche Arbeitsleistung zu Wege zu bringen. Wir verstehen jetzt auch, dass sich die Führung der Küpe in allen Einzelheiten weder beschreiben, noch in knappe Regeln fassen lässt.

Störungen und Krankheiten.

Beim Ansetzen einer neuen Küpe kann sich das Ankommen der Gährung verzögern, wenn mehr Indigo zugegeben wurde, als ein neuer Satz zu verarbeiten vermag, oder wenn die Küpe fehlerhaft montirt ist, das heisst z. B. durch Grundwasser oder die Nähe eines nicht isolirten Wasserlaufes im unteren Teile sich abkühlt. Dabei ist eine bewährte Zusammenstellung sowie richtige Temperatur vorausgesetzt.

Die oben angegebenen Küpenansätze sind mit Absicht reichlich im Material bemessen, da nach unserer Erfahrung ein guter Grundstock von Reduktionsmitteln beim Beginn die Arbeit in Bezug auf Ankommen, Führen und Anreichern mit Indigo wesentlich erleichtert.

Man rührt und wärmt bei verzögertem Ankommen, wartet indessen in der Regel mit Zugabe des Ätzkalkes bis die Gährung in flottem Gange ist und die Küpenflüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hat. Eine Ausnahme ist nur dann geboten, wenn eine Nebengährung Störung zu bringen droht. In diesem Falle wird vorsichtig etwas Kalk zugegeben und gut gerührt.

Beim Weiterarbeiten soll die Küpe mässige Nachsätze über Nacht glatt verarbeiten und nach einem regelmässigen Betrieb

von etwa 14 Tagen starke Zugaben, bis 25—30 Ko. Indigo rein S 20 % oder 5—6 Ko. Pulverware, ohne Störung vertragen.

Ist bei solchen starken Nachsätzen am folgenden Tage die Küpenflotte grünlich bis grün gefärbt, jedoch klar und gute Blume gebend, so kann — wie bereits erwähnt — unbeschadet flott gearbeitet werden. Die gelbe Färbung der Flüssigkeit wird später häufig eintreten.

Eine Störung der Küpe ist darin zu erblicken, wenn am frühen Morgen die Flotte bei grüner Färbung nicht klar ist.

Man unterlässt hier das Ausschärfen oder giebt nur sehr wenig Kalk zu. Mit dem Färben muss ausgesetzt werden. Häufiges Rühren, richtige Temperatur — 50 ° C. (40 ° R.) — und ruhiges Zuwarten führen in diesem Falle am besten zum Ziel. Vor dem Ausschärfen muss die Küpe natürlich gut treiben.

Am häufigsten von allen Störungen ist das Verschärfen der Küpe. Selbst der geübteste Küpenführer giebt einmal einen kleinen Überschuss an Kalk zu. Stechender Geruch, schwache Blume, unschöne Nüance und starkes Abwaschen der Wollfaser ist die Folge des Versehens. Man blaut einige Partien weisse Wolle, die für tiefe Farbtöne bestimmt sind, oder lässt die Küpe einen Tag — ohne zu rühren — ausruhen. In der Regel wird alsdann ein guter Stand zu erreichen sein. Da bei leicht verschärften Küpen in vielen Fällen der Kalk am folgenden Tage noch nachwirkt, so ist beim Weiterführen doppelte Vorsicht in der Kalkzugabe erforderlich. Eine mittlere Verschärfung wird in vielen Fällen durch vorsichtige Zugabe mässiger Mengen Zinnsalz, Schwefelsäure, Urin (kohlensaures Ammoniak) oder Eisenvitriol bald beseitigt.

Bei starker Verschärfung der Gährungsküpe ist die Behandlung zeitraubend, so dass in besonders schweren Fällen oft eine ganze Woche vergeht, ehe ein normaler Stand zu erzielen ist. Sehr beliebt ist das Einhängen beschwerter Kleiesäcke, die durch Erzeugung einer starken Gährung den überschüssigen Kalk neutralisiren.

Werden die Säcke durch die eintretende Gährung in die Höhe getrieben und ist die Kleie sauer geworden, so erneuert

man zweckmässig die letztere. Viele Küpenführer haben eine Abneigung gegen Kleiesäcke und bringen die Küpe durch Zugabe von Urin und Syrup, Einstreuen von Kleie wieder in Gang. Während der Behandlung muss häufig gerührt und die Temperatur stets richtig gehalten werden. Hat sich die Küpe gebessert, so blaut man weisse Wolle, die zu anderen Zwecken als reinem Küpenblau dient. Zugabe neuer Gährungsmittel wird nun normalen Trieb herstellen.

Wird eine Küpe eine zeitlang nicht beschäftigt, so pflegt man absichtlich zu verschärfen und kalt zu stellen, da eine warmgehende Anlage ohne regelmässige Arbeit nicht leicht zu behandeln ist. Soll die kalt gestellte Küpe wieder in Gang kommen, so wird gerührt und auf 60 ° C. (48 ° R.) erwärmt. Man giebt 10 Ko. Kleie zu oder hängt die doppelte Menge in einem Sack tief ein. Etwa 5 Ko. Syrup werden möglichst auf eine Stelle gegeben und die Küpe, gut zugedeckt, über Nacht der Ruhe überlassen. Die neue Gährung geht von dem angehäuften Syrup aus. Ist die Flotte nach mehrtägigem Zuwarten gelblich, so wird vorsichtig unter Rühren ausgeschärft.

Zu milde Küpen haben einen süsslichen Geruch, schwächere Blume, grünliche Farbe und lassen den am Schöpflöffel haftenden Tropfen rasch blau werden. Ungenügender Kalkzusatz oder zu starke Beanspruchung beim Färben sind die Ursache des Übelstandes, der sich leicht durch Ausschärfen mit Ätzkalk unter gutem Rühren beseitigen lässt.

Die erwähnten Störungen im Küpenbetrieb sind insofern leichter Natur, als dadurch Indigo nicht verloren gehen kann.

Anders ist es beim sogenannten Durchgehen der Küpe, das aber im allgemeinen einem erfahrenen Färber nicht vorkommt.

Verursacht durch anhaltenden Mangel an Kalk wird die Gährung sehr heftig, der blaue Schaum wird grau bis weisslich, die Küpenflüssigkeit verliert rasch die gelbe Farbe und ein Teil des gelösten Indigweiss zerfällt, wobei häufig Entwicklung von Ammoniak beobachtet wird. Sehr stark abgeblaute Küpen oder

neue Ansätze sind dem Durchgehen leicht unterworfen. Tritt das Durchgehen nachts ein, wenn die Küpe nicht unter Aufsicht steht, so nimmt das Übel in vielen Fällen einen solchen Umfang an, dass Fäulnis stattfindet und der Satz verloren ist. In der Regel wird man die ersten Anzeichen des Durchgehens bemerken und es gilt nun, alle Aufmerksamkeit aufzuwenden, um den Zersetzungsprozess aufzuhalten, ohne in den anderen Fehler, das Verschärfen, zu verfallen. Schnell hinter einander wird Ätzkalk in Portionen von $^{1}/_{2}$ Ko. zugesetzt und anhaltend gut gerührt. Die Gasentwicklung mässigt sich und bleibt schliesslich etwas über normaler Stärke bestehen. Durch Nachwirkung des Kalkes sinkt der Trieb in kurzer Zeit auf normale Verhältnisse herab, ein Teil des Indigos ist jedoch verloren. Die Küpe kann nun wieder frisch beschickt werden, bedarf aber beim Weiterführen doppelter Aufmerksamkeit.

Hat eine absichtlich verschärfte und kalt gestellte Gährungsküpe lang gestanden und einen auf Fäulnis hinweisenden Geruch angenommen, so kann man durch Aufkochen des Küpeninhaltes einen Teil des Indigos retten. Nach dem Abkühlen auf 60° C. (48° R.) wird die Gährung — wie beschrieben — wieder in Gang gebracht.

Anlage der Gährungsküpe.

Aus den chemischen Vorgängen in der Gährungsküpe folgern wir, dass der verwickelte Prozess am sichersten verläuft und zu reguliren ist, wenn man mit möglichst grossen Quantitäten arbeitet.

Bei einer Küpe von 15000 Liter Inhalt werden z. B. kleine Versehen in der Zugabe von Ätzkalk nicht so grosse Störungen verursachen, als bei der kleinsten Form von etwa 2000 Liter. Ansätze von noch geringerem Umfange werden so unsicher und die Bearbeitung so schwierig, dass man Küpen unter 2000 Liter Inhalt heute nur noch sehr selten antrifft.

Zum Färben von loser Wolle hat die Küpe cylindrische Form, während für Stückware zuweilen quadratischer Quer-

schnitt gegeben wird. Garn und Kammzug werden nur hier und da in der Gährungsküpe aushilfsweise gefärbt.

Neuerdings fertigt man das Küpengefäss vorwiegend aus Kupfer an, seltener aus Eisen. Ältere Anlagen sind im oberen Teile aus Metall, unten gemauert und cementirt oder ganz aus Mauerwerk und Cement hergestellt. Auch Küpen aus Holz werden vereinzelt angetroffen.

Zur Erleichterung der Arbeit sind die Küpen zum grösseren Teile in den Boden eingelassen. Sehr wichtig ist gute Isolirung der Küpe, um die Einwirkung benachbarter Flussläufe, sowie des Grundwassers abzuhalten. Auch auf Isolirung gegen Wärmeverlust sollte sorgfältig geachtet werden.

Die Heizung durch indirekten Dampf wird in der Regel in der Küpe, an den Wänden umlaufend, angebracht. Die ältere Heizung durch direktes Feuer ist zu zeitraubend und sollte bei Neuanlagen nicht mehr angewendet werden.

Um Stückware von dem Küpensatz zu trennen, bringt man in passender Höhe einen Siebboden an, der zum bequemen Herausnehmen eingerichtet werden muss.

Beim Färben loser Wolle wird ein Netz, durch Flaschenzug an der Decke befestigt, in die Küpe eingesenkt. Hat die Wolle genügend gezogen, so hebt man das Netz mit der Wolle heraus, lässt die überflüssige Flotte ablaufen, bedeckt die Küpe mit dem aus mehreren Teilen bestehenden Deckel, um das herabgelassene Netz darauf ausbreiten zu können.

An Stelle des Netzes findet man häufig einen starren, korbartigen Einsatz, der, um zwei Zapfen drehbar, beim Herausziehen aus der Küpe nach einer Seite geneigt wird.

Die Wolle wird nun zum Vergrünen herausgeworfen, wobei die letzten Reste der Partie mit der Hand ausgerungen werden, um ein mangelhaftes Vergrünen (Ersticken) zu vermeiden.

Maschinelle Einrichtungen.

Fig. 6 zeigt eine gebräuchliche Form der Indigomühle mit rollenden Kegeln.

Stückware wurde früher mit der Hand in der Küpe bewegt (gehakt). Später kam eine Breitblaumaschine, für Handbetrieb auf, von der wir eine Abbildung geben (Fig. 7). Das Tuch wird

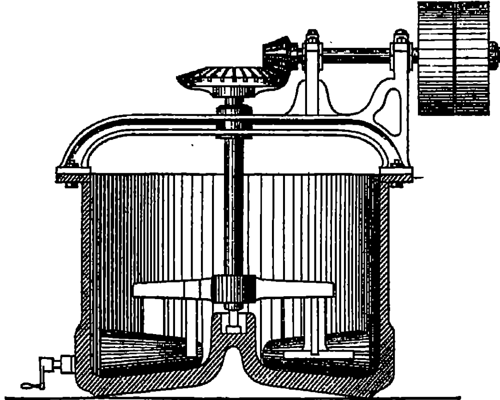


Fig. 6. Indigomühle.

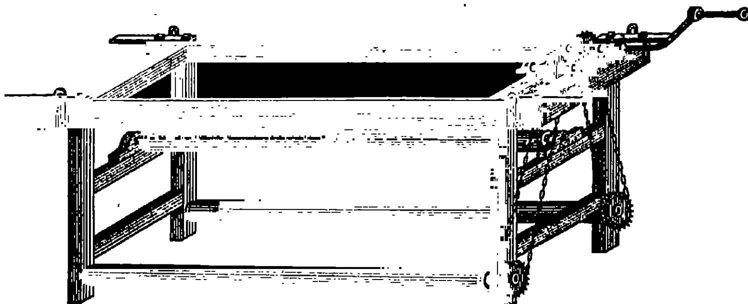


Fig. 7. Breit-Blaumaschine.

mit einer Handkurbel von einer Walze auf die andere und umgekehrt durch die Küpe gedreht. Hauptbedingung ist gleichmässige Bewegung, da sonst die Stücke unegal ausfallen.

Die neuere selbstthätige Hakmaschine bietet eine wesentliche Verbesserung und ist heutigen Tages für Stückblauerei kaum zu entbehren.

Die Ware ist endlos zusammengenäht und wird vermittelst zweier Gummiwalzen ganz gleichmässig durch die Küpe, selbstverständlich unter der Oberfläche, geführt.

Fig. 8 giebt ein Bild der Einrichtung, mit deren Hilfe weisse Fleckchen vermieden werden. Die erzielte Egalität ist gut.

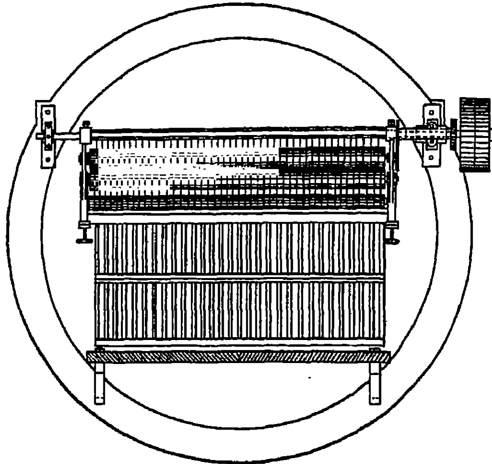


Fig. 8. Selbstthätige Hakmaschine: Oberansicht.

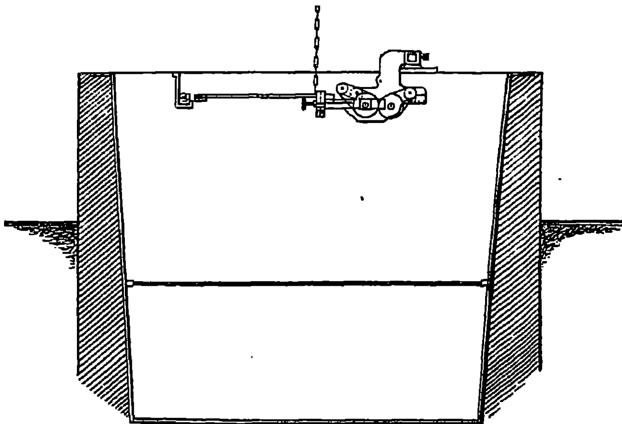


Fig. 8. Selbstthätige Hakmaschine: Querschnitt.

Nach jedem Zuge muss die Stückware ausgepresst werden, um möglichst gleichmässig die überschüssige Küpenflüssigkeit zu entfernen.

Bei der älteren Küpenpresse liefen die Stücke im Strange zwischen Gummiwalzen wie Fig. 9 zeigt.

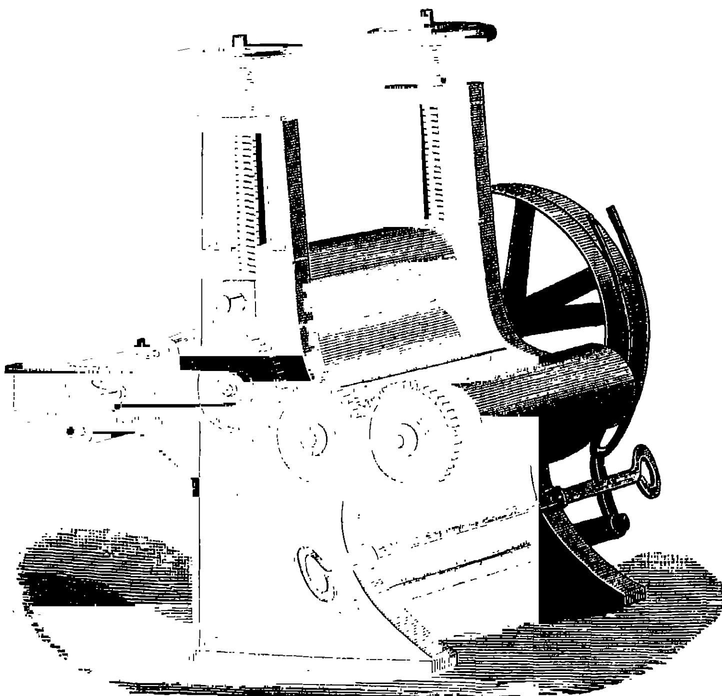


Fig. 9. Küpen-Presse.

Heute findet man in Stückblauereien fast nur noch die Breitquetschmaschine. Wie aus Fig. 10 zu ersehen, wird das Stück in der ganzen Breite ausgequetscht, wodurch Falten und nasse Stellen vermieden werden. Die Gummiwalzen haben eine Länge von 1,8 m bei 150 mm Durchmesser. Die Maschine ist für Hand und mechanischen Betrieb eingerichtet und fahrbar.

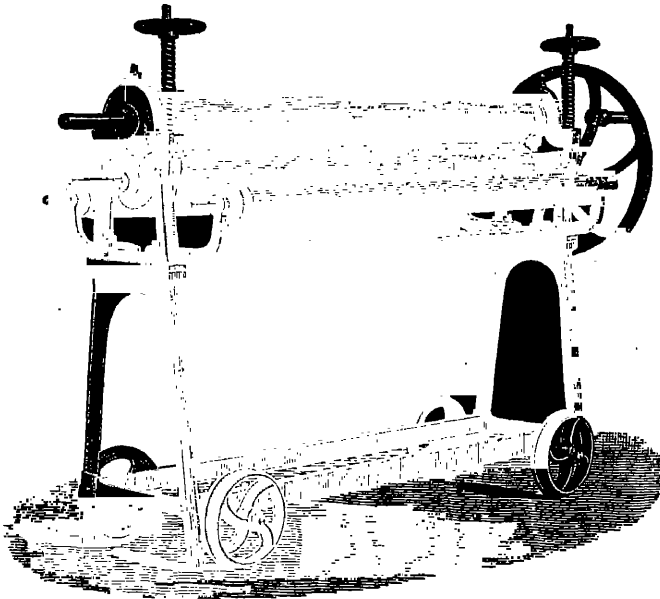


Fig. 10. Breit-Wringmaschine.

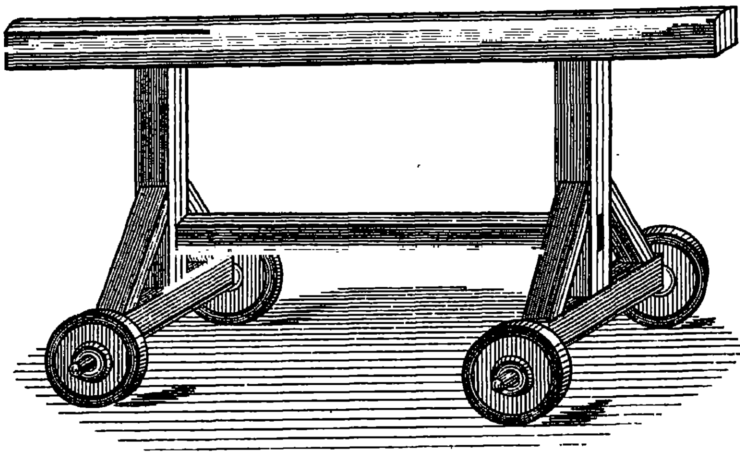


Fig. 11. Fahrbarer Rollbock.

Nach dem Auspressen wird die Ware vergrünt, in der Regel durch Lüften auf einem Rollbock (Fig. 11.)

Einhaspeln in kaltes Wasser, dem zweckmässig etwas Essigsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, bewirkt durch gelösten Luftsauerstoff ein sehr gleichmässiges Vergrünen der Stücke. Angesäuertes Wasser sollte indessen erst nach dem letzten Zuge gegeben werden, da unter Umständen Säurereste in der Ware beim Weiterfärben stören.

Abbildung eines fahrbaren Vergrünbottichs ist beigefügt (Fig. 12).

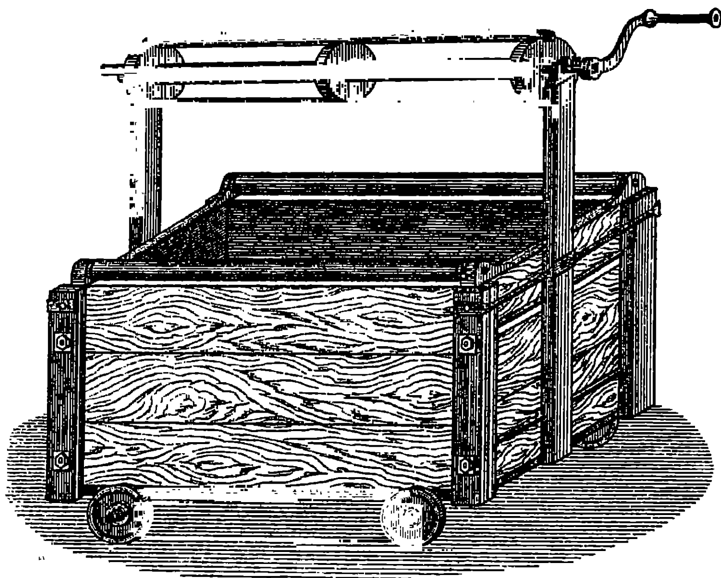


Fig. 12. Fahrbarer Vergrünbottich.

Hak- und Quetschmaschinen werden von *F. W. Bündgens*, Aachen, hergestellt.

Indigo rein S gegenüber Pflanzenindigo in der Gährungsküpe.

Indigo rein S wird unter Garantie stets in gleicher Farbstärke mit gleichbleibenden Eigenschaften geliefert und stellt Indigo in reinster Form und — als Teigware bezogen — in feinster Verteilung mit Wasser angeteigt dar, ist also direkt gebrauchsfertig. Indigoreibmaschinen sind daher nur bei Verwendung der Pulvermarke notwendig, die wir für Länder mit hohen Eingangszöllen und bei teuren Frachten empfehlen.

Die Reinheit des synthetischen Produktes erleichtert die Führung der Küpe, gestattet einen gleichmässigen Betrieb, macht unabhängig von dem in grossen Abständen wechselnden Reingehalt der Naturindigosorten und den damit verbundenen Unzuträglichkeiten. Bei Verwendung von Indigo rein wird die ganze Arbeit sicherer, die Kalkulation zuverlässiger.

Das Verhalten von Indigo rein beim Ansetzen und Weiterführen der Gährungsküpen verschiedener Art zeigt gegenüber Pflanzenindigo keine nennenswerte Abweichung, sodass jeder geübte Küpenfärber ohne weiteres mit dem synthetischen Produkt arbeiten kann.

Um sich von dem Werte einer Handelsrohsorte gegenüber Indigo rein ein richtiges Bild zu machen, sollte man nicht ausschliesslich nach Schätzung des Naturproduktes verfahren oder nach Analyse rechnen, sondern neben der Analyse — deren Wert durchaus nicht gering zu schätzen ist — im Grossbetriebe vergleichend, Preis gegen Preis, färben.

Schätzung eines oder mehrerer Indigowürfel auf Reingehalt ebenso wie die Analyse, geben nur einen bedingt zuverlässigen Anhalt, da in ein und derselben Kiste bei den verschiedenen Würfeln Gehaltsunterschiede bis zu 10 % beobachtet werden. Unwillkürlich greift man auch vielfach besonders schöne Stücke zur Wertbestimmung aus dem Vorrate. In den meisten Fällen wird Indigo rein — mit analysirtem Naturindigo durch

Färbeversuche im Grossbetrieb verglichen — ein wesentlich höheres Ergebnis liefern, als nach der Analyse der Rohsorte zu erwarten war.*)

Beim Preisfärben ist es nicht notwendig neue Küpen anzusetzen, wie vielfach angenommen wird. Ein Ansatz neuer Küpen dürfte vielmehr zu diesem Zwecke als nicht zuverlässig zu betrachten sein, da hierbei nicht selten Zufälligkeiten vorkommen.

Zum Vergleiche werden zwei gleichgrosse, gleichgünstig montirte, möglichst benachbarte Küpen ausgesucht, deren Verfassung und Stärke annähernd übereinstimmen.

Wenn eine Küpe gut isolirt ist, während die andere durch Grundwasser oder dergl. im unteren Teile leicht abkühlt, kann natürlich ein zuverlässiges Resultat nicht erwartet werden. Beide Vergleichsküpen werden mit Indigo rein und Naturindigo — in beiden Fällen für den gleichen Geldbetrag — beschickt und auf dieser Grundlage etwa 8 Tage geführt. Das in beiden Fällen gelieferte Quantum gleichartigen Textilmaterials — auf gleiche Nüance gefärbt — bietet den besten Wertmesser.

Indigo rein liefert in den Gährungsküpen vom hellsten Dragonerblau bis tiefsten Blauschwarz Farbtöne, die an Schönheit und Lebhaftigkeit, sowie an dem sehr geschätzten Rotstich die feinsten Java- und Bengalsorten in den Schatten stellen.

---

*) Siehe S. 52 unten.

XVII.

Die Hydrosulfitküpe für Wolle.

Vergleich mit der Gährungsküpe.

Im Jahre 1872 fanden *Schützenberger* und *Lalande*, dass eine Lösung von Hydrosulfit Indigo beim Erwärmen glatt in Indigweiss überführt, welches durch Lösen in Natronlauge oder Ätzkalk eine Küpe liefert. Die interessante Beobachtung erregte in der Färberwelt berechtigtes Aufsehen und man hoffte anfangs, das alte Verfahren für Wolle, die Gährungsküpe, entbehren zu können.

Im Grossbetrieb der Färberei wurden — namentlich in England — Versuche angestellt und Verfahren ausgearbeitet, die teilweise ganz Vorzügliches leisten. Trotzdem konnte sich die Hydrosulfitmethode nicht allgemein einbürgern, da ihr verschiedene Mängel anhaften, die wohl kaum beseitigt werden können.

Verglichen mit der Gährungsküpe stellt sich die Verwendung von Hydrosulfit teurer. Die Hydrosulfitküpe ist dagegen leichter und bequemer zu führen und erfordert bei gleicher Leistung keine so grosse Anlage wie die Gährungsküpe. Dunkle und mittlere Nüancen fallen in letzterer rotstichiger und schöner aus als in der Hydrosulfitküpe, dagegen liefert diese wieder klarere Perl und Hellblau. Lose Wolle zeigt in der Hydrosulfitküpe in den meisten Fällen sogenannte »Spitzen«. Die Enden der einzelnen Wolllocken — die häufig noch etwas Wollfett enthalten, das besonders bei dem viel verwendeten überseeischen Material schwierig zu entfernen ist — bleiben heller und erscheinen häufig sogar ganz ungefärbt. Dieser Übelstand kommt in der Gährungsküpe kaum vor. Stückware wird in der Hydrosulfitküpe schwieriger durchgefärbt. Für dunkle Töne auf loser Wolle und Stück-

ware findet aus den erwähnten Gründen die Hydrosulfitküpe nur beschränkte Verwendung und hier hat die Gährungsküpe in vollem Umfange das Feld behauptet.

Für Weiss, Perl, Hellblau dagegen wird die Hydrosulfitküpe mehr und mehr auch bei loser Wolle vorgezogen. Hellblau auf Stückware wird in letztgenannter Küpenart leichter gleichmässig, doch wird hier Indigo nur noch selten verwendet.

Für die Garn- und Kammzugfärberei brachte die Hydrosulfitküpe einen nicht zu unterschätzenden Fortschritt. Da sie leicht ohne Satz gehalten werden kann, lassen sich Gefässe von mässiger Tiefe und Breite, dagegen von grosser Länge verwenden, Verhältnisse, die für grosse Garnpartien in einer Nüance, besonders bei hellen Tönen, sehr geschätzt sind.

In mechanischen Färbeapparaten für Kammzug ist die Verwendung der Gährungsküpe ausgeschlossen, da solche die rasche Bewegung der Flotte nicht verträgt. Es würde auch grosse Schwierigkeiten machen, genügend Flüssigkeit ohne Satz für einen laufenden Betrieb zu gewinnen.

Nach dieser allgemeinen Betrachtung wollen wir näher auf das Wesen und die Behandlung der Hydrosulfitküpe eingehen und die sinnreichen maschinellen Einrichtungen kennen lernen, welche hier die Arbeit erleichtern.

Einteilung der Hydrosulfitküpe.

Man unterscheidet:

1. Die Hydrosulfit-Natron-Küpe ohne Satz.
2. Die Küpe mit fertigem Hydrosulfit und Ätzkalk, wenig Satz gebend.
3. Die Hydrosulfit-Kalk-Küpe mit mässigem Satz.

Die Auswahl unter diesen drei Ansätzen, die gleiche Nüance liefern, wird durch den Bau der zur Verfügung stehenden Färbegefässe bestimmt.

In mechanischen Färbeapparaten, in niederen Wollfärbebottichen oder Garnkufen wird man sich nur der Hydrosulfit-Natronküpe bedienen, während die beiden anderen Zusammen-

stellungen überall da Verwendung finden können, wo genügend toter Raum zur Aufnahme des Satzes vorhanden ist.

Die beiden zuerst genannten Hydrosulfitküpen bedingen vorherige Darstellung von Hydrosulfit, während bei dem letzten Ansatz direkt das Gemenge von Natriumbisulfit und Zinkstaub als Reduktionsmittel von Indigo dient.

Hydrosulfit wird zweckmässig in zwei Stärken angefertigt. Die gewöhnliche Lösung hat 13° Bé, während conc. Hydrosulfit 16½—17° Bé zeigt; ausserdem liefert die Badische Anilin- & Soda-Fabrik ein sehr kräftiges Hydrosulfit, von dem 6,5—7,0 cc. 1 gr. Indigo reduziren.

Darstellung von Hydrosulfit.

Über Darstellung von Hydrosulfit und Wertbestimmung desselben siehe Seite 76—81.

Die Hydrosulfit-Natron-Küpe.

Zum Färben kann jedes beliebige Gefäss von Metall oder Holz dienen; die Grösse richtet sich nach der Menge der zu blauenden Wolle. Da Wolle stets warm — bei 50° C. (= 40° R.) — gefärbt wird, muss der Apparat eine Heizvorrichtung haben. Das Heizen kann von aussen oder durch direkten Dampf vermittelst eines offenen Rohres geschehen.

Zum Ansatz der Küpe sind nötig:

1. Ein gutes Hydrosulfit; dasselbe ist käuflich zu haben, wird jedoch zweckmässiger an Ort und Stelle dargestellt.
2. Eine Ätznatronlauge von 25° Bé mit einem Gehalte von ca. 19,5 % festem Ätznatron.

Dieselbe bereitet man sich, indem man 20 Ko. festes Ätznatron in 80 Liter Wasser löst, oder indem man 55 Ko. käufliche Lauge 40° mit 45 Liter Wasser mischt; man kontrollirt mittelst des Aräometers. Die Lauge wird am besten in verschlossenen Glasballons oder eisernen Gefässen aufbewahrt. Das Hydrosulfit wird nach der auf Seite 76 angegebenen Vorschrift

dargestellt; will man mit concentrirtem Hydrosulfit arbeiten (Seite 78), so wird entsprechend weniger genommen.

Beim Färben der Wollfaser in der Hydrosulfitküpe ist als wichtigste Regel zu beachten, dass

1. nicht mehr Natronlauge angewendet wird, als nötig ist, um den Indigo in Form von Indigweiss in Lösung zu bringen, und dass
2. ein Überschuss von Hydrosulfit das Ausfärben verhindert oder den Indigo geradezu wieder abzieht.

Eine Ausnahme ist beim Färben von Kammzug in Apparaten geboten. Da die Küpenflotte während der Arbeit heftig bewegt wird und teilweise häufig mit Luft in Berührung kommt, muss hier ein Überschuss von Hydrosulfit und Natronlauge Anwendung finden. Für Kammzug kommen in den meisten Fällen nur hellere Töne in Betracht, da Dunkelblau nicht gerne mit Indigo gefärbt wird.

Die Unkenntnis obiger Verhältnisse ist die Ursache der verbreiteten Annahme, dass Wolle in der Hydrosulfitküpe nur hellblau gefärbt werden könne, oder dass der Indigo nur teilweise ausgenützt werde. Thatsächlich wird in einer richtig stehenden Hydrosulfitküpe der Indigo besser als in jeder anderen Küpenart ausgenützt und kann der Flotte beim Abblauen fast vollständig entzogen werden.

Die Wollfaser lässt sich in der Hydrosulfitküpe vom zartesten Perl bis zum Braunschwarz färben. Je nach der Nüance, die erzielt werden soll, setzt man schwache, mittlere oder starke Küpen an.

Es ist sehr wichtig, bei Herstellung von Dunkelblau — zum Vermeiden oder Mildern der hellen Spitzen bei loser Wolle und zur Erhöhung der Reibechtheit bei Tuchen und Garnen — zuerst auf schwacher Küpe vorzufärben und erst dann die starke Stammküpe zuzugeben.

Um den Indigo vollständig auszunützen, ist es nicht ratsam für die starke Küpe mehr als 1 Ko. Indigo rein (trocken) = 5 Ko. Teig 20 % auf 1000 Liter Flotte anzuwenden; für die mittlere Küpe werden auf 1000 Liter Flotte 2½ Ko. Indigoteig 20 %, für eine schwache 1 Ko. Indigoteig 20 % genommen.

Durch entsprechendes Speisen der Flotte mit Ansatzküpe erhält man den Farbgehalt, der zur Erzielung der gewünschten Nüance nötig ist, im richtigen Stande.

Beim Färben von Kammzug in Apparaten benutzt man in vielen Fällen nur die starke, abgeänderte Stammküpe, setzt dafür bei Hellblau entsprechend geringere Mengen zu und regulirt den Hydrosulfitverbrauch in der Färbeküpe, je nachdem die Flotte mehr oder weniger mit Luft in Berührung kommt.

Ansätze der Stammküpe,

alle berechnet auf 1000 Liter Flotte.

1. Starke Küpe.

5 Ko. Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %
2 Liter Natronlauge 25° Bé
35 » Hydrosulfit 13° Bé oder
30 » conc. Hydrosulfit 17—18° Bé.

Bei Verwendung von Hydrosulfit B. A. S. F.

2,3 Liter Natronlauge 25° Bé
20 » Hydrosulfit B. A. S. F.

Für Kammzug in Apparaten als Ausnahme:

5 Ko. Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %
3 Liter Natronlauge 25° Bé
40—45 » Hydrosulfit 13° Bé oder
35—40 » conc. Hydrosulfit 17—18° Bé.

Bei Verwendung von Hydrosulfit B. A. S. F.

3 Liter Natronlauge 25° Bé
25—30 » Hydrosulfit B. A. S. F.

2. Mittlere Küpe.

2,5 Ko. Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %
1 Liter Natronlauge 25° Bé
25 » Hydrosulfit 13° Bé oder
20 » conc. Hydrosulfit 17—18° Bé.

Bei Verwendung von Hydrosulfit B. A. S. F.

1,3 Liter Natronlauge 25° Bé
14 » Hydrosulfit B. A. S. F.

3. Schwache Küpe.

1 Ko. Indigo rein B. A. S. F. in Teig 20 %
0,5 Liter Natronlauge 25° Bé
14 » Hydrosulfit 13° Bé oder
12,5 » conc. Hydrosulfit 17—18° Bé.

Bei Verwendung von Hydrosulfit B. A. S. F.

0,8 Liter Natronlauge 25° Bé
8 » Hydrosulfit B. A. S. F.

Die Sätze werden mit direktem oder indirektem Dampf auf 45—50° C. erwärmt und unter gelegentlichem vorsichtigem Rühren ½—1 Stunde der Ruhe überlassen. Sehr beliebt ist das Ansetzen in einer Indigoreibschale, die in ein Fass mit kochendem Wasser eingesenkt wird. Der richtige Stand der Stammküpe wird durch Eintauchen eines Streifens Fensterglas geprüft. Die richtig bereitete Ansatzküpe sieht grünlich gelb aus und darf auf dem Glasstreifen keine dunkeln Punkte zeigen. Für Kammzug ist gelbe Farbe normal, deutet jedoch sonst auf einen zu scharfen Stand, dunkelgrüne bis blaugrüne auf einen zu milden.

Wenn beim Lösen des Indigos ein weisslich grüner Niederschlag in Flocken oder Pulver auftritt — Indigweiss —, so ist dies ein Zeichen, dass es an Natronlauge fehlt.

Dies kann vorkommen, wenn die Lauge durch längeres Stehen etwas an Gehalt verloren hat; man giebt dann vorsichtig Natronlauge in Mengen von je 100 cc. zu. Ein Zusatz von 100—300 cc. Lauge wird fast immer genügen, um den Niederschlag in Lösung zu bringen.

Man hüte sich vor einem Zuviel an Natronlauge!

Ansatz der Färbeküpe.

Man füllt die Küpe am Abend vor dem Ansatz mit Wasser, das ausgekocht und über Nacht abgekühlt wird. Falls notwendig,

schäumt man ab. Nunmehr werden 1 1/2—2 Liter Hydrosulfit 13° Bé bezw. weniger von den stärkeren Qualitäten, per 1000 Liter Flotte zugegeben, dann lässt man nach sorgfältigem Aufrühren etwa 1/2 Stunde stehen. Von den Stammküpen giebt man nunmehr nach Bedarf zu, rührt gut auf und überlässt die Küpe 1/4 Stunde der Ruhe.

Die Flotte soll — ausgenommen bei Kammzug — grünlich gelb aussehen. Gelbe Farbe zeigt einen Überschuss von Hydrosulfit und Natronlauge an, dunkelgrüne bis blaugrüne lässt einen Mangel an beiden erkennen. Übergrosse Schärfe wird man durch richtige Handhabung der angegebenen Verhältnisse vermeiden.

Führung der Küpe.

Ist die Küpe nicht genügend reduzirt, so fügt man für 1000 Liter Flotte — je nach Bedarf — 1—2 Liter Hydrosulfit zu und rührt um. Es ist empfehlenswert, die Küpe über Nacht warm zu halten, weil hierdurch die Wiederauflösung des durch das Arbeiten abgeschiedenen Indigos wesentlich befördert wird. Wie oft die Küpe mit Hydrosulfit aufgefrischt werden muss, hängt von dem Grade der Beanspruchung ab; jede Küpe, aus welcher sich der Indigo — sei es durch Stehen oder durch starke Inanspruchnahme — abgeschieden hat, kann durch Hydrosulfitzusatz und Aufwärmen in 1—2 Stunden wieder in guten Zustand versetzt werden.

Lose Wolle und Garn sowie Kammzug werden in Zügen von 30—40 Minuten gefärbt. Stückware bleibt je nach Einschlag und Walke länger in der Flotte, damit ein möglichst vollständiges Durchfärben erzielt wird.

Das Färbegut wird, wie bei der Gährungsküpe, zur Beseitigung der letzten Reste Ätznatron stets gesäuert. Bei richtigem Verlaufe des Färbeprozesses soll nur wenig durch Waschen und Walken abfallen.

Die Art und Weise der Arbeit muss sich natürlich von Fall zu Fall den Zwecken des Färbers anpassen. Man erzielt auch

hier durch Arbeiten in verdünnteren Flotten und in mehreren Zügen schönere Nüancen und bessere Gleichmässigkeit als beim raschen Färben. Ganz helle Töne fallen dagegen in einem Zuge am schönsten aus.

Wenn es auf Schönheit der Nüance weniger ankommt, färbt man bei Dunkelblau hell an und macht in zwei Zügen auf der starken Küpe fertig.

Küpe mit fertigem Hydrosulfit und Ätzkalk.

Zuweilen wird Wolle in der Hydrosulfitküpe mit Kalk als Alkali gefärbt. Auch hier spielt das Alkali eine grosse Rolle, ein Überschuss von Kalk verhindert das Aufziehen des Farbstoffes. Man nehme nicht mehr Kalk als zum Lösen des Indigweiss nötig ist. Zu wenig Kalk kann wieder ein Ausfallen von Indigweiss veranlassen, welches einmal ausgefallen nur langsam durch Zusatz von Alkali wieder gelöst wird und somit leicht verloren gehen kann. Es ist deshalb darauf zu achten, dass von vornherein genügend — aber nicht zu viel — Kalk zugegeben wird.

Ansätze,

berechnet auf 1000 Liter Flotte.

1. Starke Küpe.

5	Ko.	Indigoteig 20 %	
2	Liter	Kalkmilch 20 % (im Liter 200 gr. Ca O)	
30	»	concentrirtes oder	Hydrosulfit.
35	»	verdünntes oder	
20	»	Hydrosulfit B. A. S. F.	

Anmerkung: 1,8 Liter Kalkmilch 20 % ist schon zu wenig, 2,25 Liter eher etwas reichlich, kann aber angewendet werden, wenn der Kalk nicht ganz gut war.

2. Mittlere Küpe.

2,5 Ko. Indigoteig 20 %
1 Liter Kalkmilch 20 %
20 » concentrirtes oder } Hydrosulfit
25 » verdünntes oder }
14 » Hydrosulfit B. A. S. F.

Anmerkung: 1,2 Liter Kalkmilch 20 % ist schon zu viel.

3. Schwache Küpe.

1 Ko. Indigoteig 20 %
0,5 Liter Kalkmilch 20 %
12,5 » concentrirtes oder } Hydrosulfit
15 » verdünntes oder }
9 » Hydrosulfit B. A. S. F.

Anmerkung: 0,4 Liter Kalkmilch, was sich aus den stärkeren Ansätzen berechnet, ist zu wenig.

Beim Ansetzen der Färbeküpe und Führen derselben ist zu beachten, dass Kalk den Färbeprozess verlangsamt, den Indigo aber nicht zerstört. Man muss bei Alkaliüberschuss länger färben, um den Farbstoff aus der Küpe zu bekommen. Zweckmässig fängt man mit möglichst wenig Kalk an, da durch das Speisen doch noch genug hineingebracht wird.

Ansetzen der Färbeküpe und Führen derselben geschieht wie vorher beschrieben.

Die erzielten Nüancen sind eher etwas frischer als aus der Hydrosulfit-Natron-Küpe. Für Dunkelblau färbt man auch hier erst hell an und macht in zwei Zügen in der starken Küpe fertig.

Die Bisulfit-Zinkstaub-Kalk-Küpe.

(Besonders in England gebräuchlich.)

Man bedarf folgender Materialien:

1. Bisulfit 32 ° Bé. Dasselbe wird durch Mischen von käuflichem Bisulfit mit Wasser hergestellt, z. B. 75 Liter Bisulfit 38—40 ° und 25 Liter Wasser.
2. Zinkstaub, überall käuflich.

3. Kalkmilch 20 %. 20 Ko. guter gebrannter Kalk werden zu einem zarten Teig gelöscht und mit Wasser auf 100 Liter gebracht. Vor dem jedesmaligen Gebrauche wird gut umgerührt.

Beim Ansetzen der Küpe wird das Färbebad 12 Stunden vor der Benutzung mit Wasser gefüllt, aufgekocht und auf 70 ° C. (56 ° R.) erkalten gelassen.

Um den im Wasser noch gelösten Sauerstoff unschädlich zu machen, stellt man sich in folgender Weise eine kleine Menge Hydrosulfit her:

1,5 Liter Bisulfit 32 ° Bé werden mit
200 gr. Zinkstaub langsam versetzt,

wobei man die sich von selbst erwärmende Mischung vorsichtig umrührt und nun so lange wartet (ca. 10 Minuten), bis die Farbe in Hellgrau übergegangen ist. Unvorsichtiges, heftiges Umrühren würde die Mischung mit zu viel Luft in Berührung bringen, wodurch viel Hydrosulfit zerstört werden würde. Das Färbebad wird mit diesem Hydrosulfit etwa 3 Stunden vor dem Zusatz der Stammküpe versetzt, durchgerührt und der Ruhe überlassen.

Die Temperatur der Flotte soll bei Beginn der Färbung 50—55 ° C. (40—43 ° R.) betragen.

Ansatz der Stammküpe.

In einem geeigneten Holzfasse mit Deckel werden:

10 Ko. Indigo rein B. A. S. F. 20 % mit
5 Liter heissem Wasser (80—90 ° C.) und
10 » Kalkmilch 20 %

gemischt; hierzu setzt man ein Gemisch von

12 Liter Bisulfit 32 ° Bé und
1,6 Ko. Zinkstaub

(unter Rühren bis zum Grauwerden, etwa 10—15 Minuten, stehen lassen; der Geruch nach schwefliger Säure muss verschwunden sein), füllt mit heissem Wasser (60—70 ° C.) auf ca. 60 Liter auf und lässt unter gelegentlichem Rühren zugedeckt einige Stunden stehen. Die Masse soll gelb aussehen.

Zu je 1000 Liter der vorbereiteten Färbeflotte setzt man — je nach der verlangten Nüance — 1/8 bis höchstens die Hälfte (der Rest wird zum Nachspeisen benützt) zu, rührt um, lässt 1 Stunde ruhen und kann dann mit dem Färben beginnen. Temperatur 50—55° C., Dauer der Züge wie früher angegeben.

Führung der Küpe.

Die richtig stehende Küpe sieht grüngelb aus; hellgelbe Farbe deutet auf einen zu scharfen Stand, trübes, grünes oder blaugrünes Aussehen auf einen Mangel an Reduktionsmitteln. Im letzteren Falle werden trübe, unansehnliche Färbungen erhalten. Zum Führen bedient man sich der oben angegebenen Mischung:

1,5 Liter Bisulfit 32° Bé
200 gr. Zinkstaub,

von der nach Bedarf zugesetzt wird.

Kalk soll bei der Führung der Küpe nicht unnötig zugegeben werden, da er die Abgabe des Farbstoffes an die Wolle verlangsamt. Die mit der Stammküpe eingebrachte Kalkmenge genügt für den Anfang; bei häufigem Zusatz des Bisulfit-Zinkstaub-Gemenges zur Führung giebt man nach Bedarf je 1/2—1 Liter Kalkmilch 20% zur Küpe, um die Farbe der Flüssigkeit auf Grüngelb zu erhalten und die Abscheidung von Indigweiss zu verhindern. Besser bedient man sich zur Führung der Küpe eines Gemisches, bestehend aus:

10 Teilen Bisulfit 32° } hierzu
1 Teil Zinkstaub }
2,5 Teile Kalkmilch 20% = 0,5 Teile gebrannten Kalk

in Mengen von 1,5—2,5 Liter zuzusetzen.

Die Küpe wird nach Bedarf gespeist und geschärft, dann durchgerührt und zum Absitzen ca. 1/2 Stunde der Ruhe überlassen.

Es ist beim Färben zu beachten, dass die Wolle der Küpe Kalk entzieht, was die Ausscheidung von Indigweiss zur Folge haben kann. Man untersuche deshalb den Bodensatz der Küpe

durch Aufschlämmen mit Wasser, wobei die flimmernden Flöckchen des Indigweiss leicht zu erkennen sind, und bringe etwa abgeschiedenes Indigweiss durch vorsichtigen Zusatz geringer Mengen Kalkes wieder in Lösung.

Zu viel zugesetzten Kalk kann man notfalls mit verdünnter Essigsäure neutralisiren, wobei man jedoch sehr vorsichtig verfahren muss, um die Küpe nicht sauer werden zu lassen.

Man kann auf dieser Küpe Wolle vom hellsten Perl bis zum Braunschwarz mit 1—3 Zügen färben. Bei Dunkelblau muss auch hier erst hell vorgefärbt werden.

Die Ware wird abgesäuert und gut gespült.

Hat die Küpe mit der Zeit zu viel Satz bekommen, so blaut man sie aus — was keine Mühe macht — und lässt sie weglaufen.

Maschinelle Einrichtungen.

Lose Wolle.

In vielen Fällen begnügt man sich, lose Wolle im Netz zu färben und nach dem Herausziehen dasselbe ablaufen zu lassen. Man behandelt und vergrünt wie bei der Gährungsküpe beschrieben.

Vorzuziehen ist gutes Ausringen des losen Materials nach jedem Zuge, wodurch das Vergrünen erleichtert und die Wollfaser weicher erhalten wird.

Wir geben eine Skizze der Anlage, wobei statt eines Netzes ein starrer siebartig durchlöcherter Kasten eingesenkt wird, der sich um eine Kante dreht und mit Hilfe eines Flaschenzuges hoch gezogen wird. Der grösste Teil der überflüssigen Küpenflotte läuft hierbei in die Küpe zurück. Der beim Ausringen abfallende Rest wird mit einer Rinne zurückgeleitet. (Fig. 13 u. 14.)

Als Bezugsquelle nennen wir *Esser & Schneider* in Reichenberg i. B.

Die Einrichtung für Stückware ist derjenigen sehr ähnlich, die wir bei Besprechung der Gährungsküpen kennen lernten.

Der Vollständigkeit halber wollen wir auch eine Anlage von einer Hydrosulfitküpe für Stückfärberei nebst Wringmaschinen skizziren. *Esser & Scheider*, Reichenberg i. B., liefern auch diese Einrichtung. (Fig. 15 u. 16.)

Garn.

Zum Färben von Garn kann jeder Garnbottich benutzt werden. An den Längswänden sind je zwei Leisten angebracht, die zur Aufnahme der Garnstöcke dienen, dieselben führen und unter der Flotte halten.

Hantirt wird durch vorsichtiges Hin- und Herschieben der Stöcke, auf denen die einzelnen Garnstränge möglichst lose aufgesteckt sind.

Nach Fertigstellung eines Zuges wird — zur Erreichung der notwendigen Gleichmässigkeit — ausgerungen und das Garn schnell auf eine benachbarte Kufe mit kaltem Wasser gestellt. Man zieht rasch einige Male um und erzielt rasches und egales Vergrünen.

Dem Vergrünungswasser können Zusätze, wie Essigsäure, Salzsäure oder oxydirend wirkende Körper, zugegeben werden.

Vor einem neuen Zuge müssen natürlich die letzten Säurereste durch Spülen in reinem Wasser entfernt werden.

Eine sehr sinnreiche fahrbare Wringmaschine für Garn wurde von *Ernst Geissler*, Cottbus, erfunden.

Die Einrichtung ist folgende (Fig. 16a):

Ein auf Rädern stehendes Gestell wird an die zum Ausgehen fertige Küpe herangefahren. In dem Gestelle sind zwei mit Gummi belegte Walzen gelagert, von denen die vordere *A* mittelst Hebels und Gewicht an die hintere *B* gepresst wird. *B* wird durch ein Zahnradgetriebe bewegt. Von *B* aus wird mittelst Kette oder Riemens *E* die Rolle *F* bewegt. Über *F* laufen die Ketten *D*, die zum Führen der Garnstöcke bestimmt sind.

Beim Herausnehmen der Stöcke wird Stock für Stock mit den Garnsträngen ausgerungen: man entfernt nach Anheben

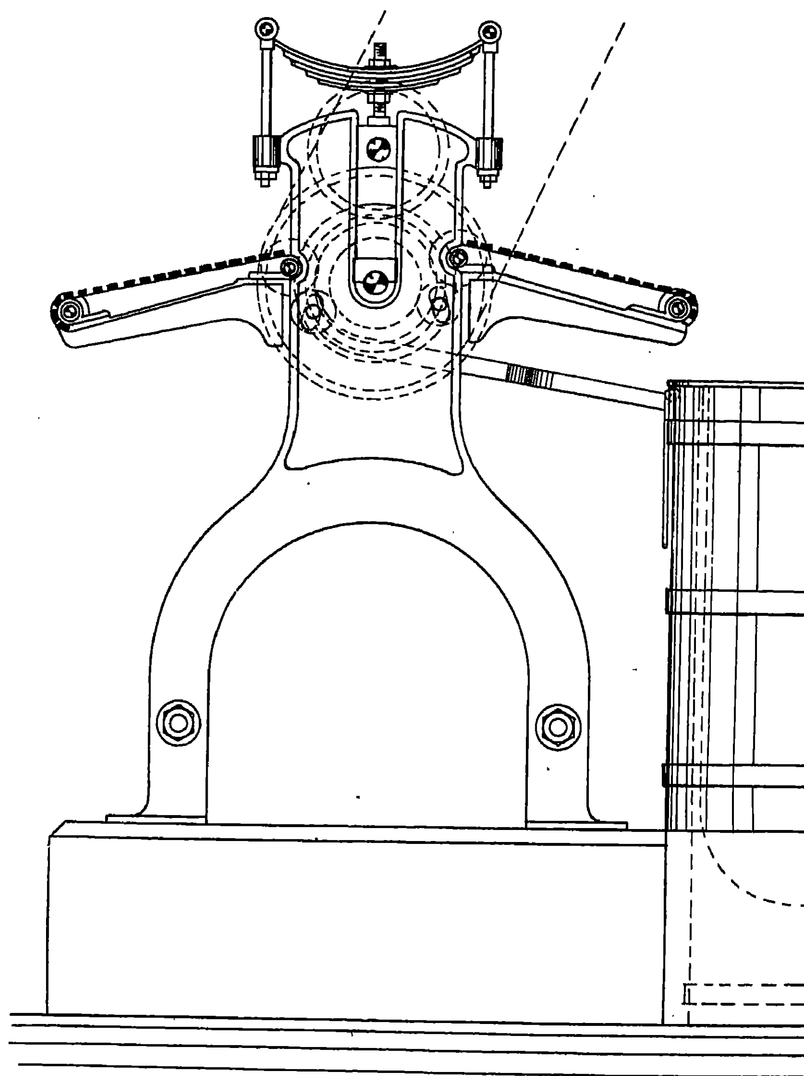
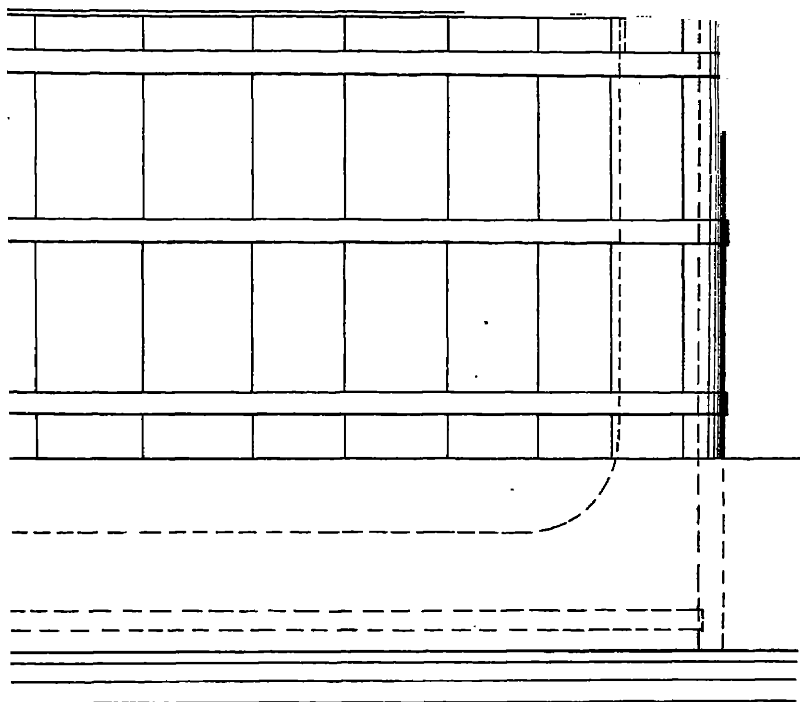


Fig. 13. Hydr



lose Wolle.

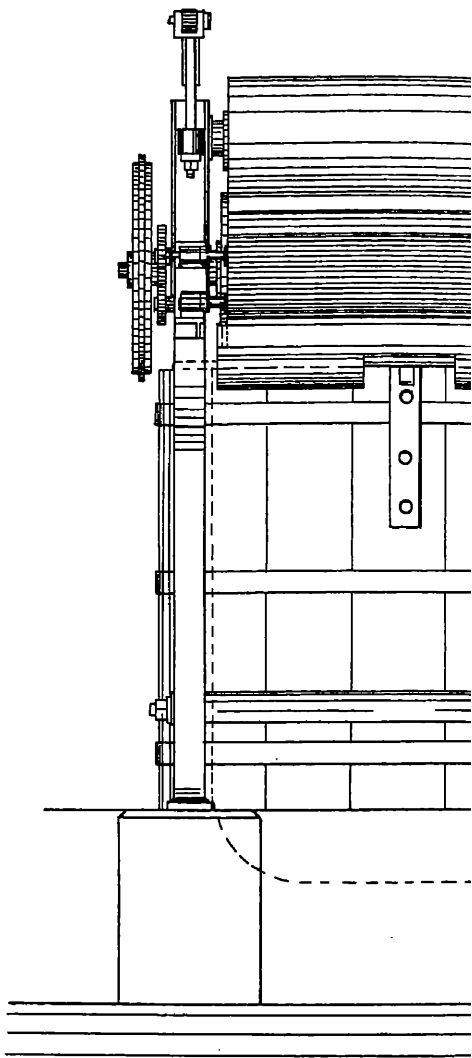
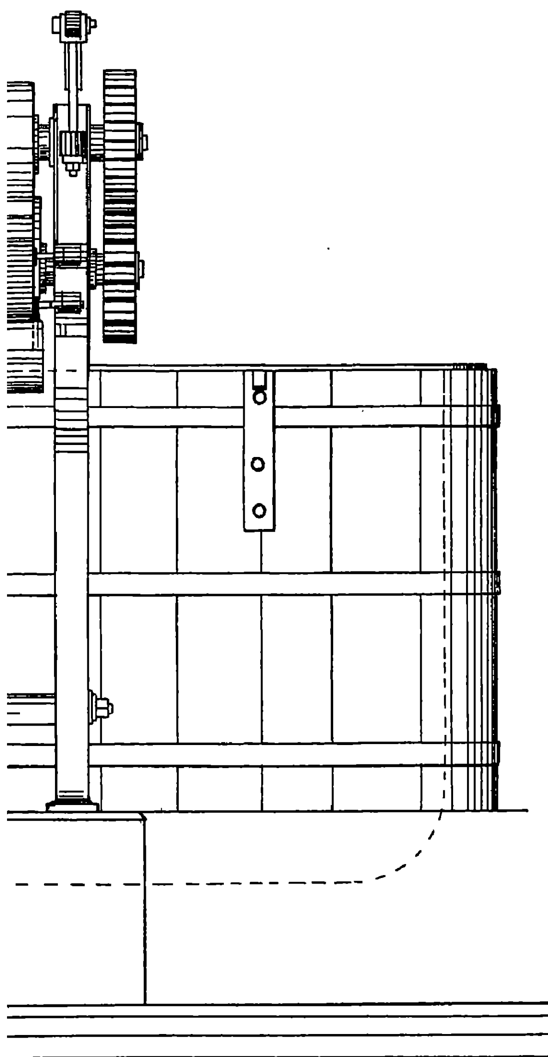


Fig. 14. \



:hine für lose Wolle.



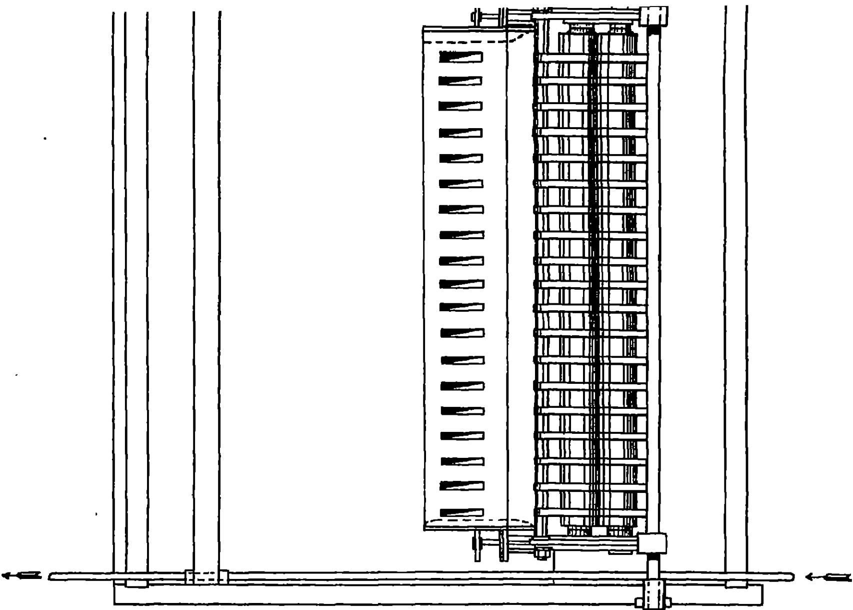


Fig. 15. Hydrosulfitküpe mit mechan. Breitfärbemaschine für Stückware.

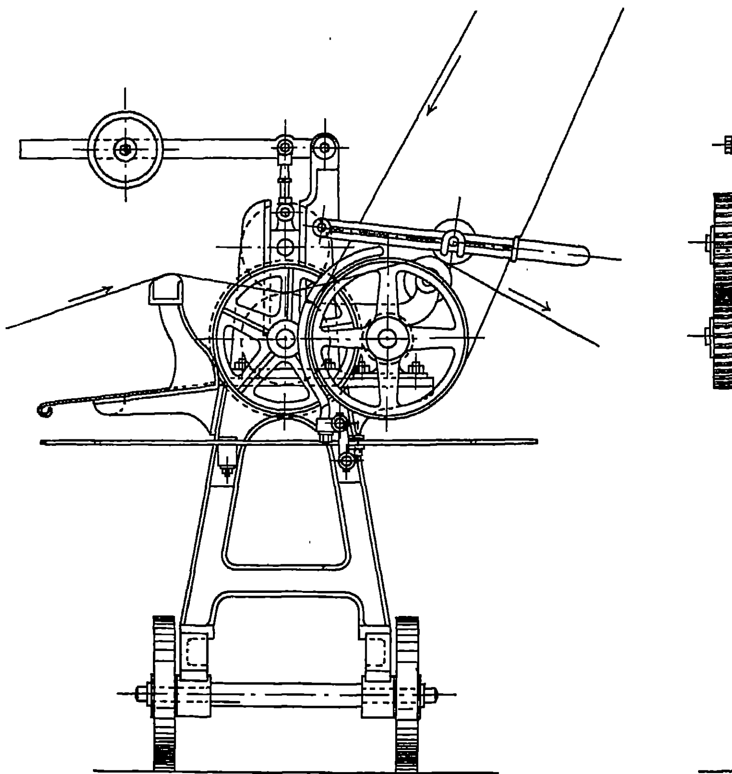
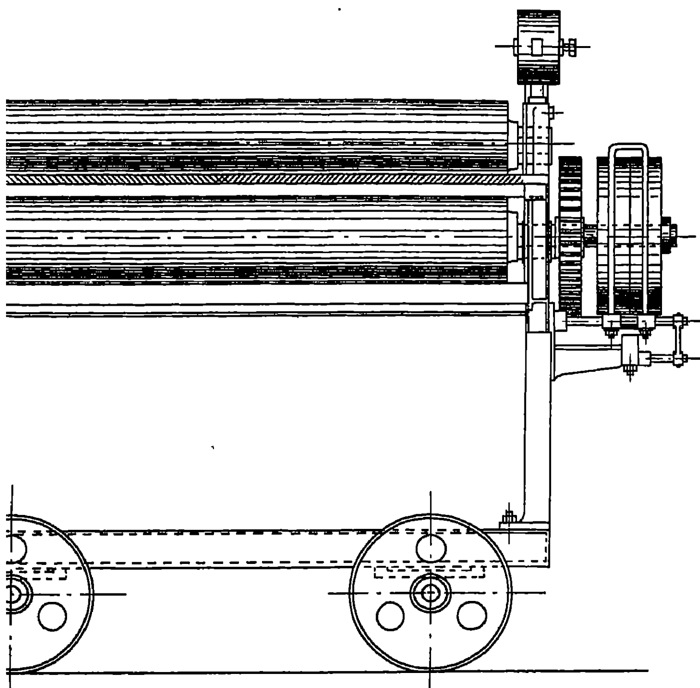


Fig. 16. Breit-Wringmasch



rosulfitküpe für Stückware.

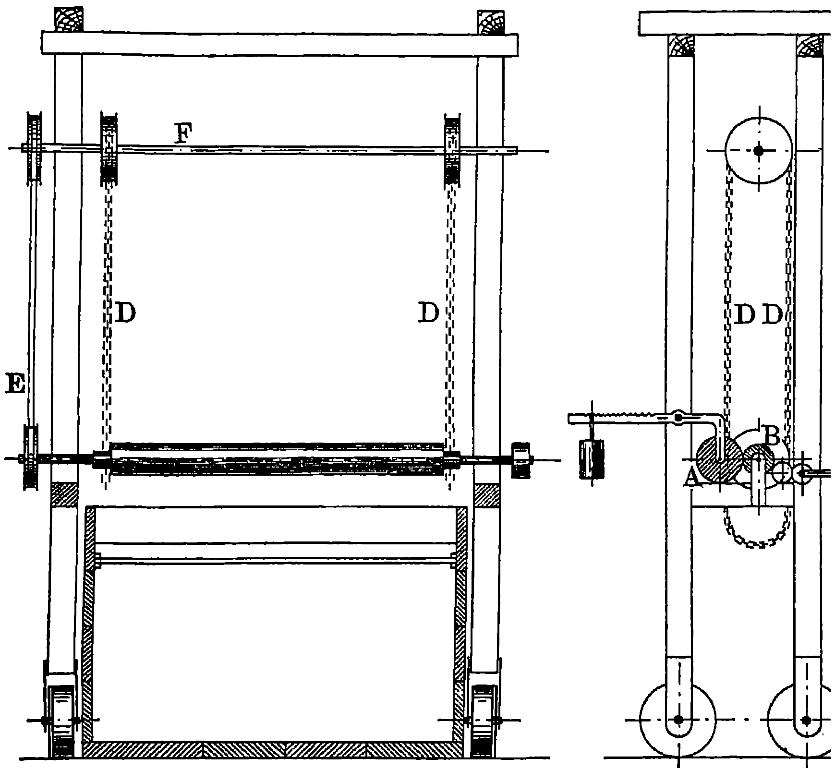


Fig. 16 a. Garn-Wringmaschine, erfunden von *Ernst Geissler*, angefertigt von *Ernst Schulz*, beide in Cottbus.

des Hebels die Walzen von einander, so dass man den Stock zwischen den Walzen hindurch nehmen kann. Jeder Stock wird mittelst Haken an die Ketten *D* angehängt, die Walzen werden wieder zusammen gedrückt und mittelst einer Kurbel rasch gedreht. Die Garnstränge werden ausgerungen und durch die Ketten *D* nach oben geführt. Haben die Garnstränge die Walzen passirt, so hakt man die Stöcke wieder aus, um den nächsten Stock auszuringen. Die Garnteile, welche beim Durchnehmen der Stöcke nicht gequetscht werden, drückt man mit der Hand aus.

Die ganze Arbeit geht rasch und sicher von statten; beim Ausgehen grosser Garnpartien sind vier Mann thätig. Es gelingt so, grosse Partien Kammgarn, bis 50 Ko., in einer Operation hellblau zu färben und eine tadellose Egalität zu erzielen, was ohne Wringmaschine kaum möglich ist.

Die Garnwringmaschine wird von *Ernst Schulz*, Cottbus, geliefert.

Kammzug.

Kammzug wird in mechanischen Färbeapparaten bearbeitet. Von den zahlreichen Konstruktionen sind manche geeignet, wenn der Eigentümlichkeit des Küpenprozesses Rechnung getragen ist. Wir können hier natürlich nicht alle Apparate besprechen, sondern müssen uns beschränken, zwei bewährte Einrichtungen herauszugreifen.

Es ist ohne weiteres klar, dass die Küpenflotte nicht heftig herum geschleudert und anhaltend mit der Luft in Berührung kommen darf, sondern dass die Bewegung der Flüssigkeit langsam unter möglichstem Abschluss der Luft vorgenommen werden muss.

Der patentirte Apparat von *J. Simonis*, Verviers, gebaut von *F. W. Bündgens*, Aachen, bringt den Kammzug in Wickelform in einem geschlossenen Behälter unter. Ein Pumpwerk bewegt die Küpenflotte — ohne Zutritt von Luft — durch das Material. Die Anordnung ist aus Fig. 17 ersichtlich. Die Pumpe saugt bei *a* die Flüssigkeit an und drückt solche durch das Rohr *C* in den oberen Teil des Apparates. Ein Verteiler bewirkt unter der Flotte ein Zurückfliessen durch 8—10 kreisförmig

montirte Cylinder *e* und *e'* mit durchlochtem Boden. Die Cylinder sind zur Aufnahme der in Tücher eingeschlagenen Kammzugwickel bestimmt.

Um ein gleichmässiges Durchtränken der Faser mit Küpenflotte zu bewirken, müssen die einzelnen Wickel möglichst gleichmässig angefertigt werden und die Cylinder sollten vollkommen ausgefüllt sein.

Nach jedem Zuge werden die Wickel — die mit Schnüren versehen sind — herausgenommen und durch Schleudern von überflüssiger Flotte befreit, sowie gleichzeitig vergrünt.

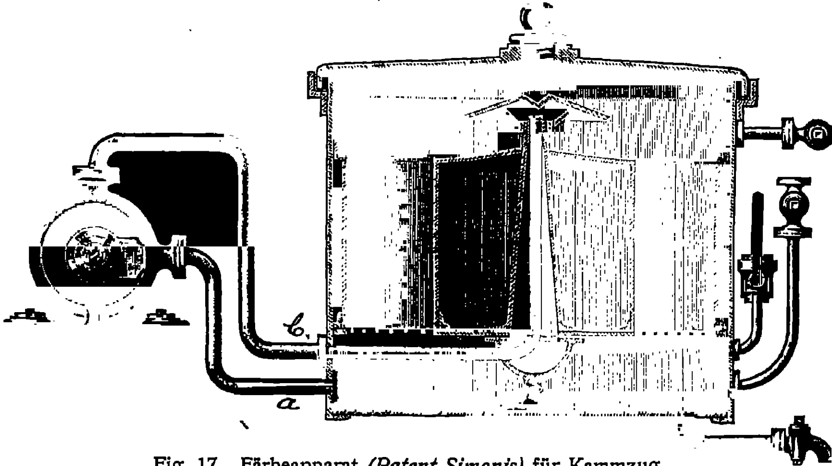


Fig. 17. Färbeapparat *(Patent Simonis)* für Kammzug.

Der Kammzugfärbeapparat *(System Obermaier)*, gebaut von *Obermaier & Co.*, Lambrecht (Fig. 18, auch Fig. 5), hat ausser der allgemein bekannten Form des Revolverapparates noch folgende Einrichtung:

In den Boden des Küpenbottichs *A* können eine beliebige Anzahl durchlochte Röhren *B* eingeschraubt werden. Die Kammzugwickel *C* werden, wie aus der Skizze ersichtlich, auf die Röhren aufgesteckt und vermittelst eines Deckels und einer Spindel *d* festgehalten. Das Verbindungsrohr *E* und die Pumpe *F* vermitteln

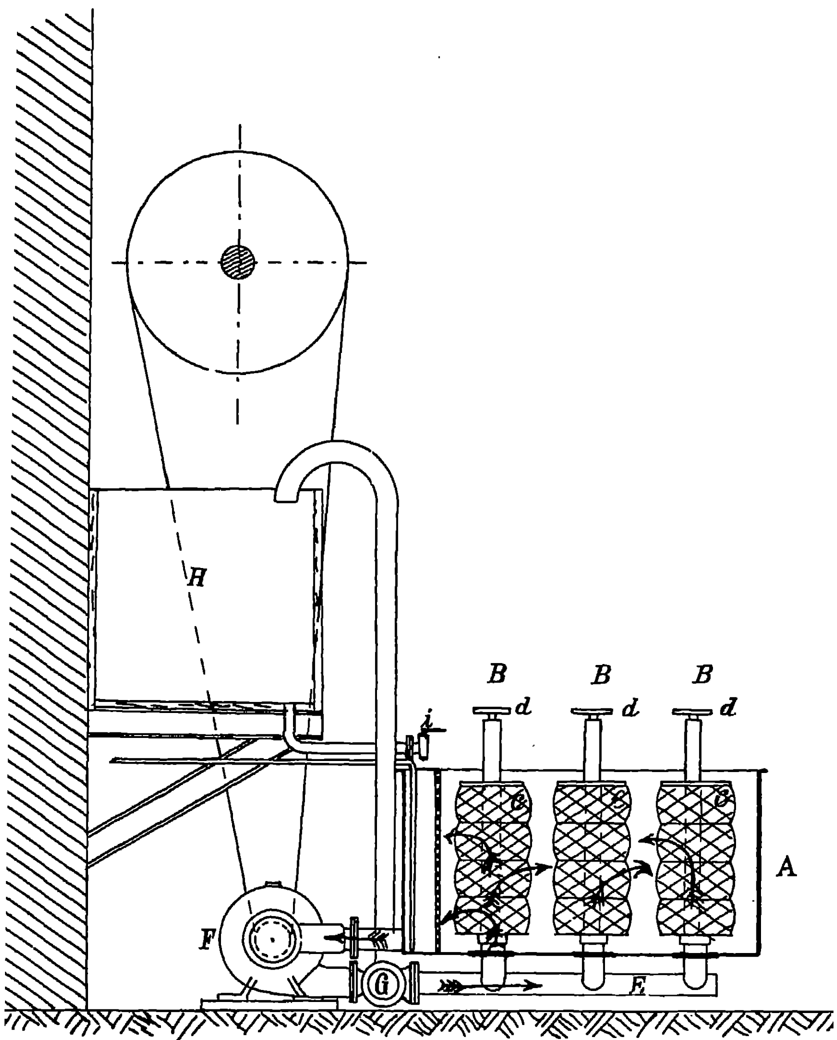
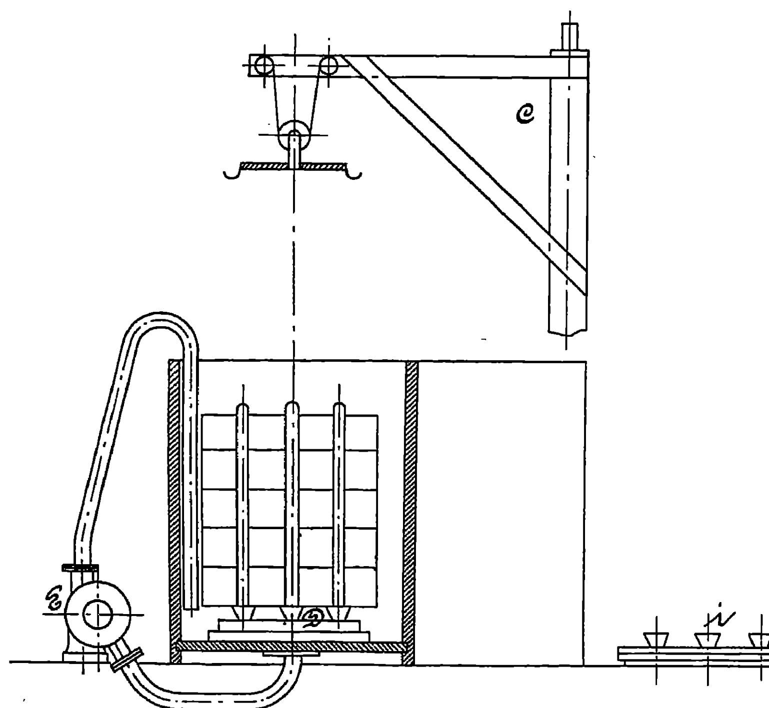
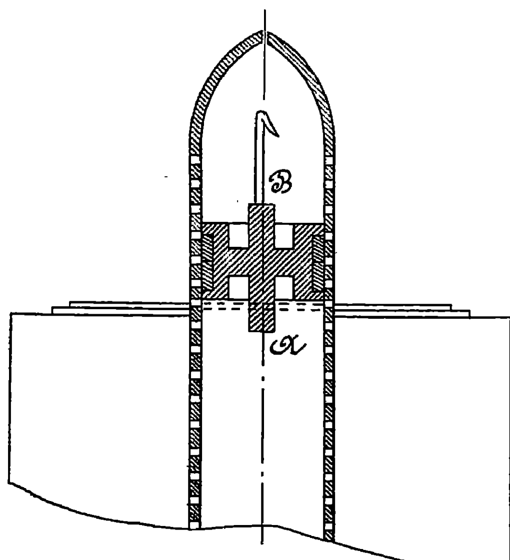


Fig. 18, siehe auch Fig. 5. Kammzug-Färbeapparat *(System Obermaier)*.


C
E
D
i


B
A

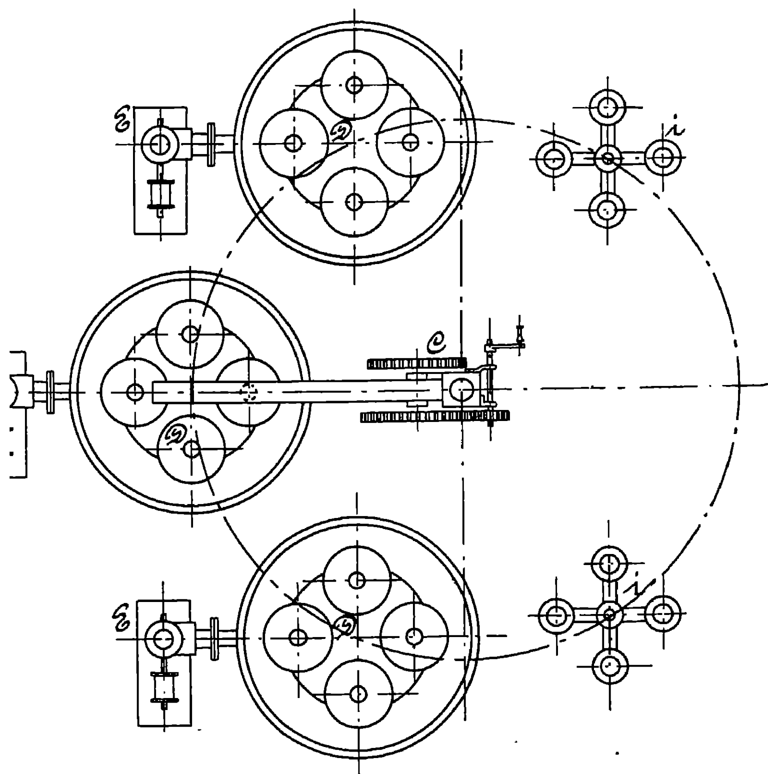


Fig. 19. Apparat zum Färben von Kammzug in Bobinen (D. R. P. 70208)
R. Vahrenkampf, Verviers.

den Kreislauf der Küpenflotte in der Richtung der eingezeichneten Pfeile, in das Innere der Wickel eintretend, durch das Färbegut, in den Bottich zurück. Ein Dreiweghahn *G* gestattet, in ganz kurzer Zeit, die Küpenflotte nach dem Gebrauche in das höher montirte Reservoir *H* zu drücken. Die Leitung *i* führt die neu beschickte Flotte zum Färbebottich zurück. Ist die Küpenflüssigkeit entfernt, so wird vermittelst eines zweiten Dreiweghahns aus einem zweiten Reservoir (in der Skizze nicht angegeben) angesäuertes Wasser zum Vergrünen durch die Kammzugwickel gedrückt. Die nicht chargirten Rohre müssen ausgeschaltet werden. Für einzelne Wickel sind kurze Reserverohre zu benutzen.

Ein vielfach verwendeter Apparat wird von *R. Vahrenkampf*, Verviers, gebaut (Fig. 19, 20 und 21).

Auch hier wird der Kammzug in Wickelform geblaut. Die beigefügten Zeichnungen erläutern eine grössere Betriebsanlage, die in zwei Teile zerfällt.

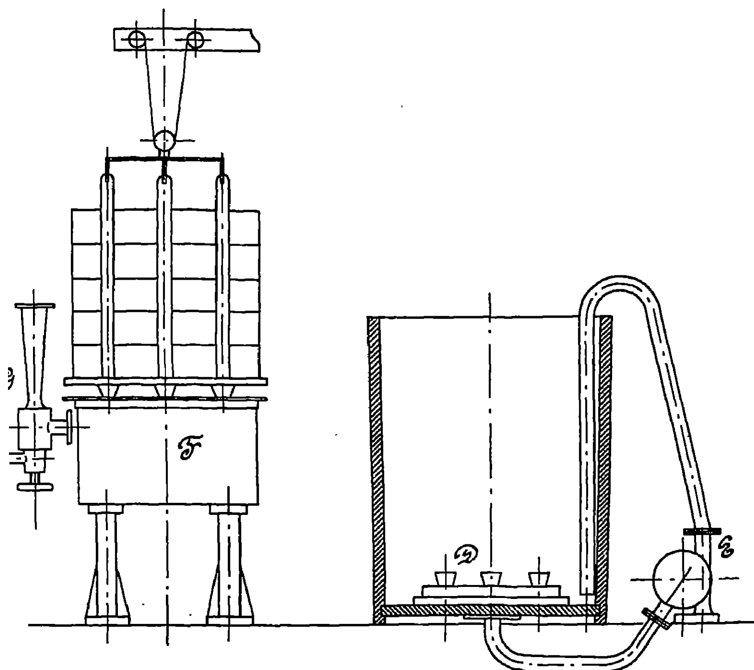
I. Apparat zum Färben von Kammgarn in Bobinen

nach *R. Vahrenkampf* in *Verviers*.

Der Apparat besteht aus einer Holzküpe, zur Aufnahme des Farbstoffes bestimmt. Die Küpe ist mit einem Kollektor *D* versehen, auf welchem 4 durchlöcherte Kupferspindeln *A* aufgesetzt sind. Drei dieser Küpen vereinigt und durch einen Drehkrahn aus Eisen *C* bedient, bilden eine Batterie. Die Bobinen sind auf den Spindeln *A* lose aufgesteckt. Das Innere der Spindeln ist genau ausgebohrt und mit einem Federkolben *B* versehen, welcher auf der obersten Bobine ruht und sich automatisch mit der nassen Wolle senkt. Eine Centrifugalpumpe *E* setzt die Farbflüssigkeit beständig in Circularbewegung. Der Federkolben verhindert durch sein automatisches Niedergehen, dass die Flüssigkeit direkt durch das Innere der Spindel in den Kollektor zurückfällt, er zwingt sie vielmehr, die Bobinen zuerst zu durchdringen. Der Drehkrahn hebt die 4 Spindeln einer Küpe auf einmal und setzt dieselben in die Küpe ein. Zum Aufstecken der Bobinen, sowie zum Abnehmen derselben nach vollzogener Prozedur dienen 2 drehbare Träger *i* im Bereiche des Drehkrahns. Das Bad wird durch Dampf geheizt.

Dadurch, dass die Bobinen lose aufgesteckt sind, ist ein Abmustern im Bade selbst ermöglicht. Ein Verfilzen der Bobinen kann nicht stattfinden, da dieselben keinem hohen Drucke ausgesetzt sind.

Die Produktionsfähigkeit einer Batterie ist nach Angabe der Maschinenfabrik 500—600 Ko. per Tag.

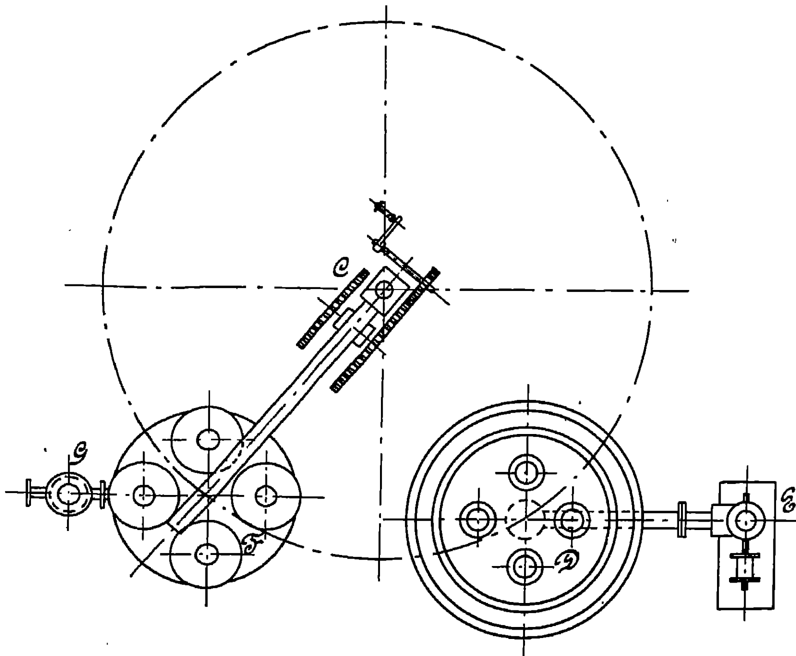


20. Vergrünungs-Vorrichtung zum Küpenapparate von *R. Vahrenkampf*, Verviers.

II. Vergrünungsvorrichtung des Küpenapparates.

Die Oxydation des Indigoweiss wird dadurch erzielt, dass die Bobinen sofort nach Behandlung in der Küpe auf ein geschlossenes Reservoir *F* gesetzt werden; mittelst eines Dampfbläsers *G* wird dann Luft durch die Bobinen gesaugt.

Die Kammzugwickel können auch hier durch Abnehmen von den Rohren und Schleudern vergrünt werden. Durchsaugen von kaltem, angesäuertem Wasser in einem Nachbarbottich führt auch zum Ziel.



ˀig. 21. Vergrünungs-Vorrichtung zum Küpenapparate von *R. Vahrenkampf*, Verviers.

Spülvorrichtungen.

Wenn nicht zum Vergrünen der Wollfaser angesäuertes Wasser gegeben wurde, so empfiehlt es sich — wie wir gesehen haben — beim ersten Spülwasser Salz- oder Essigsäure zuzusetzen.

Bei loser Wolle dient hier die Spülmaschine, bei Stückware die Waschmaschine, bei Garn der Garnbottich, bei Kammzug die Lisseuse.

Vorteile von Indigo rein B. A. S. F. in der Hydrosulfitküpe.

Die Vorteile von reinem Indigo gegenüber den verschiedenen Rohsorten — die vielfach zur Hälfte unlösliche Beimischungen enthalten — liegen namentlich in solchen Fällen klar zu Tage, in denen die Küpe ohne jeden Satz geführt werden muss.

Die wertvollen Eigenschaften des Indigo rein kommen ebenso wie in der Gährungsküpe so auch in der Hydrosulfitküpe vollkommen zur Geltung. Während man früher selten den Reingehalt einer Rohware genau kannte und bei Bestimmung der notwendigen Mengen Hydrosulfit und Alkali auf Herumprobiren angewiesen war, ist heute das Arbeiten zuverlässig und sicher, da bei Indigo rein feststehende Verhältnisse gegeben sind.

Reinheit und bemerkenswert schöne und volle Nüance haben Indigo rein in kurzer Zeit allgemeine Aufnahme zum Führen und Ansetzen der Hydrosulfitküpe verschafft. Die besten bisherigen Handelsmarken des Pflanzenindigos reichen in Bezug auf Lebhaftigkeit nicht an das synthetische Produkt heran.

Verluste an Indigo beim Färben.

Eine Anzahl sorgfältiger Untersuchungen beim Färben in der Hydrosulfitküpe hat ergeben, dass nur sehr kleine Verluste an Farbstoff eintreten und zwar durchschnittlich ca. 1—2 %.

Wird eine Gährungsküpe sorgfältig und mit Sachkenntnis angesetzt und geführt, so dass keine Störungen eintreten, so ist keinerlei Verlust an Farbstoff zu verzeichnen.

Bei einer Versuchsreihe wurden in einer Gährungsküpe zahlreiche Partien Wolle in verschiedenen Nüancen geblaut, an einem bestimmten Teile des Materials der Indigo jedesmal analytisch festgestellt und die Indigomenge genau gewogen, die beim Färben zugesetzt wurde.

Es ergab sich folgendes Resultat:

Die Küpe enthielt vor dem Färben . .	0,781 Ko. Indigo
zugesetzt wurden zusammen	10,000 » »
	10,781 Ko. Indigo
In der Endküpe verblieben (nach dem Färben)	0,459 » »
Gesamtverbrauch an Indigo	10,322 Ko. Indigo
Analytisch auf der Faser gefunden	10,267 Ko. Indigo.

Bekanntlich gelingt es nicht immer, eine Gährungsküpe 4—5 Monate lang ohne Verlust zu führen, da in vielen Fällen Störungen unvermeidlich sind.

Der synthetische Indigo füllt ohne Zweifel eine Lücke in der Wollenechtfärberei aus. Es können damit — von den zartesten Tönen Milchweiss bis Tiefblau — Farbtöne von früher unerreichter Schönheit und Frische hergestellt werden.

Für Waren, bei denen die Reinheit der Nüance eine grosse Rolle spielt, wie z. B. bei Offizierstuchen, wird die Verwendung des neuen Erzeugnisses der einheimischen Industrie von besonderem Interesse sein.

Es ist nur noch eine Frage kurzer Zeit, dass Behörden und Verwaltungen, sowie das kaufende Publikum die schönere Nüance des synthetischen Indigos dem stumpferen Blau des Naturproduktes vorziehen werden.

XVIII.

Indigocarmin und Indigoextrakt.

Es sei auch hier der Verwendung des Indigos in schwefelsaurer Lösung als Farbstoff für Wolle gedacht. Der sogenannte schwefelsaure Indigo wurde früher ganz allgemein aus Rohindigo bereitet. Man unterschied, wie dies auch noch heute der Fall ist, zwei Hauptsorten: Extrakt und Carmin.

Der Extrakt, die rohe Sulfosäure, war ein ganz unreines Produkt, nur brauchbar für gewisse Zwecke. Im Vergleiche mit ihm galten die Carminsorten für reiner und waren es auch thatsächlich, da sie einem besonderen Reinigungsprozess unterzogen wurden.

Die Vorzüge des reinen Indigos gegenüber dem rohen sind bei Extrakt, Carmin und Indigotin — wie der Carmin in Pulverform im Handel bezeichnet wird — ganz besonders gross und augenfällig. Die Präparate aus reinem Indigo zeichnen sich durch eine klare, reinblaue Nüance aus, während diejenige der rohen Produkte stets schmutzig graugrün ist. Alle aus reinem Indigo fabrizirten Handelsmarken: Extrakt, Carmin und Indigotin, besitzen die gleichen guten Färbeeigenschaften.

Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik verwendete bereits seit 15 Jahren raffinirten Pflanzenindigo für die Fabrikation von Indigopräparaten. Seit etwa zwei Jahren dient nur noch Indigo rein diesen Zwecken und es entsprechen Indigocarmin und Indigotin infolge ihrer Reinheit und gleichmässigen Beschaffenheit den weitestgehenden Anforderungen.

Die Zahl der Wollfärber, die heute noch selbst Indigoextrakt herstellen, ist eine beträchtliche, so dass es der Mühe wert erscheint, eine gute Vorschrift anzuführen.

Vorschrift zur Herstellung von Indigoextrakt.

1 Teil Indigo rein in Pulver B. A. S. F. wird langsam in 4 Teile Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchende Säure oder 8 Teile Schwefelsäure 66° eingerührt.

Die Temperatur steigt dabei, soll aber nicht höher als 50° C. kommen, so dass man gerade noch die Hand an das Gefäss legen kann. Man rührt mit einem dicken Glasstabe oder dergl. um und lässt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen (Temp. ca. 50° C.).

Die erhaltene dickflüssige Masse wird in Wasser gelöst und kann sofort zum Färben dienen. Ein höheres Erhitzen als auf 50° C. bewirkt Zerstörung eines Teiles Indigo.

Man bereitet daher die Mischung in grossen Gefässen aus Steingut, die in einem Holzbottich stehen, um gegebenen Falles von aussen mit kaltem Wasser kühlen zu können.

XIX.

Verhalten von Indigo rein B. A. S. F. in der Fabrikation wollener Waren.

Die mit Indigo rein gefärbte Wollfaser verhält sich beim weiteren Verarbeiten genau so wie bei Anwendung von Naturindigo.

Der Abfall von Farbstoff in der Wäsche und Walke bewegt sich in den gewohnten Grenzen und muss durch Musterwaschen der fertigen Partien berücksichtigt werden.

Die Veränderungen der Nüancen durch Trocknen sind die bekannten. Tiefe Blau dunkeln genau so stark nach wie bei Pflanzenindigo.

Mit Indigo rein gefärbtes Gut verändert beim Carbonisiren mit Schwefelsäure und Entsäuern mit Soda seine Farbe nicht merklich.

Durch mangelhaftes Entsäuern resultiren etwas rötere Nüancen.

Die verschiedenen Appreturprozesse, namentlich die Dekatur, lassen die Schönheit, das Feuer und den beliebten Kupferton der mit Indigo rein hergestellten Blautöne besonders hervortreten, ohne auffallende Nüancenverschiebungen im Gefolge zu haben.

Erkennen von Indigo auf der Wollfaser.

Farbtöne, mit Indigo allein hergestellt, zeigen folgende Reaktionen:

1. Beim Betupfen mit conc. Salpetersäure entsteht nach kurzer Zeit ein gelber Fleck mit grünem Rande. Ist der Fleck mehr oder weniger rötlich gefärbt, so sind ausser Indigo noch andere Farbstoffe vorhanden. Einige künstliche Farbstoffe, wie z. B. Alizarinblau, Azosäurefuchsin liefern mit Salpetersäure einen gelben Fleck auf der Faser, jedoch ohne grünen Rand.

2. Beim Kochen gefärbter Abschnitte mit wasserhellem (frisch destillirtem) Anilin erhält man eine blaue Lösung, welche im durchfallenden gelben Lichte (Gaslicht) rot erscheint. Durch Ansäuern mit Salzsäure, Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren lässt sich aus der Anilinlösung der Indigo abscheiden.

   Anilin zieht Alizarin- und Holzfarben nicht ab, dagegen vereinzelte Anilinfarbstoffe.

3. Beim Übergiessen eines gefärbten Musters mit conc. Schwefelsäure 66° Bé erhält man eine olivgrüne Lösung, welche beim Erwärmen infolge der Bildung von Indigocarmin blau wird. Die mit Wasser verdünnte blaue Lösung nimmt beim Neutralisiren mit Natronlauge eine gelbe Farbe an.

Farbtöne, mit Indigo neben anderen Farbstoffen ıergestellt, lassen die beschriebenen Reaktionen nicht in vollkommener Reinheit und Schärfe auftreten.

In diesem Falle ist es notwendig, die mitverwendeten Alizarin-, Anilin- oder Holzfarben nach Möglichkeit von den betreffenden Mustern zu entfernen. Es geschieht dies, je nach der Natur der Begleitfarbstoffe, durch Erwärmen oder Kochen der Abschnitte mit Wasser, Alkohol, Essigsäure, verdünnter Salzsäure, verdünntem Ammoniak und verdünnter Sodalösung.

Die behandelten Muster werden nach dem Trocknen den oben genannten Reaktionen, am besten No. 2 und 3 unterworfen.

Bei Prüfung von Militär- und sonstigen Lieferungstuchen pflegt man nicht so sorgfältig zu Werke zu gehen. Die meisten Prüfungsverfahren benutzen lediglich die Widerstandsfähigkeit rein indigofarbiger Töne gegen verdünnte Säuren und Alkalien zum Nachweis der Farbechtheit.

So sind unter anderem folgende Vorschriften im Gebrauch:

a) Ein Tuchabschnitt wird 2 Minuten lang in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure (1 Gewichtsteil reine Säure, wie in den Apotheken Deutschlands erhältlich, und 3 Teilen destillirtes Wasser) gehalten, bis derselbe ganz durchnässt ist und dann sogleich in kaltem Wasser ausgespült. Die Farbtöne dürfen sich dabei nicht verändern. (Preussen, Bayern, Sachsen.)

b) 50 gr. Schwefelsäure 66° Bé werden mit
500 » destillirtem Wasser

vermischt und nach dem Erkalten verwendet. Man übergiesst in einem Reagenzglase den zu prüfenden Tuchabschnitt mit der verdünnten Säure, erhitzt zum Kochen und hält 3 Minuten bei Siedetemperatur. Die Flüssigkeit muss farblos bleiben, der Tuchabschnitt darf den Farbton nicht merklich verändern. (Frankreich, Rumänien.)

c) Ein Streifen Tuch wird ca. 15 Minuten lang in verdünnte Schwefelsäure von 1,3—1,4 spec. Gewicht, welche auf 70—80° R. erwärmt wird, eingetaucht, herausgenommen und mit reinem Wasser gut ausgewaschen.

Der Farbton darf sich nicht verändern. (Schweiz.)

d) Eine Tuchprobe wird mit einer Lösung von

5 gr.	Marseiller Seife	per Liter Wasser
10 »	Ammoniak 30 %	
5 »	Solvaysoda	

10 Minuten lang gekocht.

Die Flüssigkeit darf sich nicht blau färben. (Italien.)

Selbstverständlich zeigt Indigo rein S B. A. S. F. auf der Faser bei den besprochenen Reaktionen und Prüfungsmethoden, **keinerlei Abweichung** gegenüber Pflanzenindigo.

XX.

Färben der Seide in der Indigoküpe.

Seide kann in warmen und kalten Küpen gefärbt werden; da sie ähnlich wie die Wolle gegen Alkalien empfindlich ist, muss man in dieser Hinsicht behutsam sein und besonders Natronlauge nach Möglichkeit vermeiden.

Seidene Stückware wird in der Gährungsküpe uni gefärbt; man erhält auf diese Weise sehr schöne grünlichblaue Töne. Die für die Baumwolle gebräuchliche Zink- und Vitriolküpe, beide mit Kalk als Alkali, liefern mehr rotstichige Nüancen. Die richtige Auswahl der geeigneten Qualitäten der Seide spielt für den Ausfall der Färbung eine nicht unwichtige Rolle.

Wenn weissgemusterte Seidenstoffe hergestellt werden sollen, bedient man sich einer besonderen Reserve. Die für die Baumwolle gebräuchliche Kupfer-Gummi-Reserve wirkt nicht genügend reservirend, man gebraucht vielmehr zweckmässig eine Harz- oder Wachsreserve. Eine gute Vorschrift für eine solche ist z. B.:

50	Teile	Kolophonium
7,5	»	Terpentinöl
30	»	Talg
10	»	Wachs

werden auf dem Wasserbade zu einer ganz gleichmässigen Masse verarbeitet; man druckt von einem mit Dampf geheizten Druckkissen.

Die bedruckten Seidenstoffe können nicht in einer warmen Küpe gefärbt werden, da die Reserve schon bei mässiger Wärme

schmilzt und ausläuft. Als sehr geeignet zur kalten Färbung von seidenen Reserveartikeln hat sich die bei der Wollfärbung erwähnte Bisulfit-Zinkstaub-Kalk-Küpe erwiesen.

Vorschrift für 1000 Liter Flotte:

4 Ko. Indigo rein B.A.S.F. in Teig 20 % werden gemischt mit
1 » gebranntem Kalk,

der zu einem dünnen Brei gelöscht ist; man setzt den gelöschten Kalk warm (etwa mit 50—60° C.) zu.

Schon vorher wurden

480 gr. Zinkstaub langsam in
4,8 Liter Bisulfit 32° Bé eingerührt

und die Mischung unter gelegentlichem Rühren so lange sich selber überlassen (ca. 15 Minuten), bis die Farbe hellgrau geworden ist. Dieses Gemisch aus Bisulfit und Zinkstaub wird dem Indigo und Kalk warm zugesetzt; man fügt so viel heisses Wasser (60—70° C.) hinzu, dass das Ganze etwa 20—22 Liter ausmacht, rührt vorsichtig um und lässt zugedeckt stehen. Nach etwa einer Stunde ist die Reduktion beendet, was man an der gelben Farbe erkennt. Die Stammküpe wird dann in die Färbeflotte eingefüllt, das Ganze durchgerührt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden kann das Färben beginnen. Die Stoffe werden auf einen Sternreif (Küpensenker) oder einen Tauchrahmen gehakt und durch Eintauchen in Zügen von 10 bis 20 Minuten gefärbt. Für ein dunkles Blau braucht man 7 bis 10 Züge.

Die angegebene Stammküpe dient auch zum Nachspeisen der Küpe; zur Führung wendet man eine Mischung von

1,5 Liter Bisulfit 32° Bé und
150 gr. Zinkstaub an

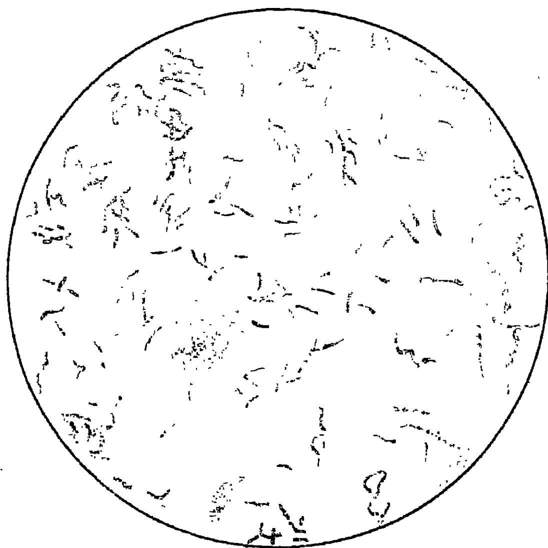
zu der man nach beendeter Einwirkung

½ Liter Kalkmilch 20 %

giebt. Der Stand der Küpe kann nach der Farbe der Flüssigkeit und des Bodensatzes beurteilt werden. Eine gut stehende Küpe sieht grünlich gelb — nicht hellgelb — aus. Die gefärbten Stoffe werden mit ganz verdünnter Essigsäure (in 100 Liter Wasser 1/4 Liter Essigsäure 7° Bé) gesäuert, bei möglichst gelinder Wärme getrocknet und mit Benzin zur Entfernung der Reserve gewaschen.

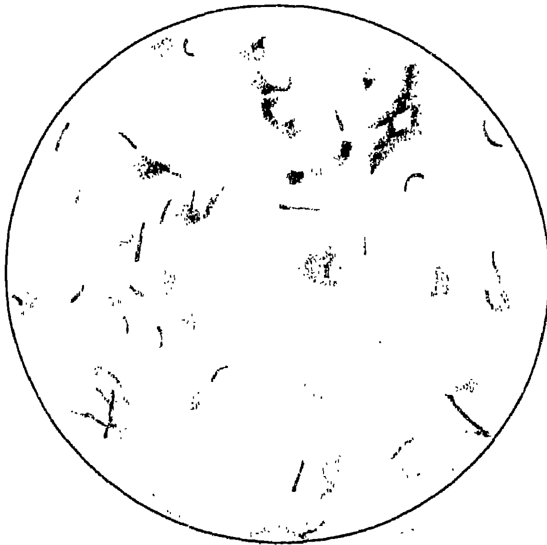


Figur I.



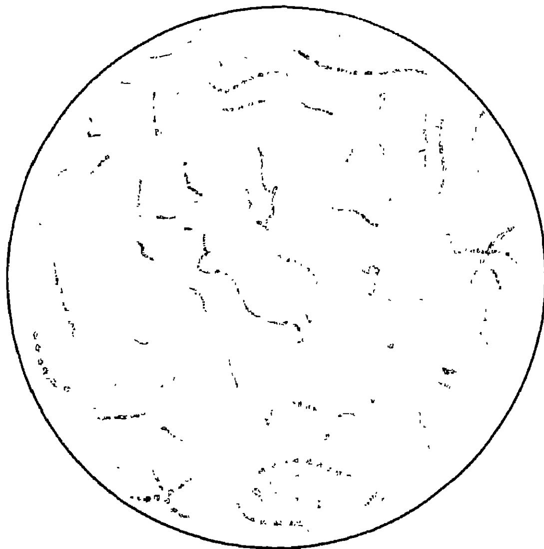
Figur I zeigt das Bild einer in normalem Zustand befindlichen Küpe. Die in grosser Anzahl vorhandenen Bakterien zeigen, frisch der Küpe entnommen, lebhafte Bewegung. Nur noch kleine Mengen Indigo sind, wie ersichtlich, ungelöst. Die Vergrösserung ist bei sämtlichen vier Figuren 680 fach.

Figur II.



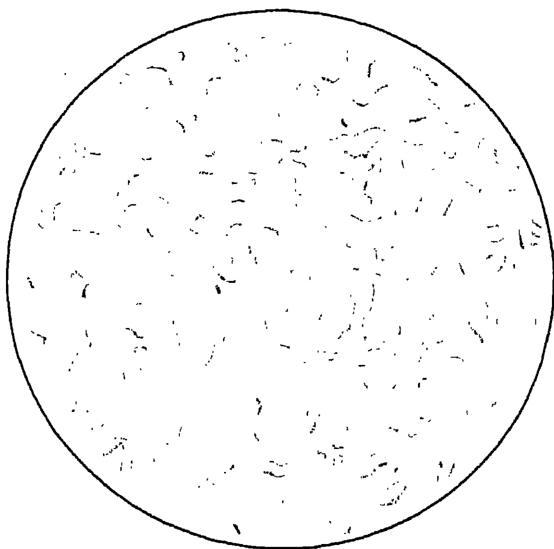
Figur II veranschaulicht eine kranke Küpe. Es sind wenig Bakterien vorhanden und der Indigo ist zum grössten Teile ungelöst.

Figur III.



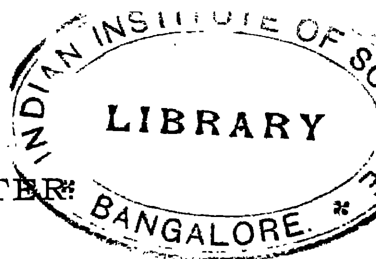
Figur III zeigt das Bild einer gesunden Küpe einer Wollfärberei in Lambrecht. Die Bakterien zeigen hier eine mitunter auftretende charakteristische reihenförmige Anordnung zu Ketten.

Figur IV.



Figur IV zeigt das Bild einer gesunden frisch angesetzten Küpe, welche in Ludwigshafen a/Rhein mit Indigo rein B. A. S. F. geführt wurde. Die zahlreich vorhandenen Bakterien zeigten bei der Probenahme lebhafte Bewegung.

1806



REGISTER.



INDIAN INSTITUTE OF SCIE
LIBRARY